

ESR-spektroskopische Untersuchungen an arylierten Phenoxy- und Nitrobenzolanion-Radikalen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Robert Volland
aus Retterode/Krs. Witzenhausen

Marburg 1967

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

ESR-spektroskopische Untersuchungen an arylierten Phenoxy- und Nitrobenzolanion-Radikalen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn



vorgelegt von

Robert Volland

aus Retterode/Krs. Witzenhausen

Marburg 1967

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 12.6.1967

Tag der mündlichen Prüfung am: 28.6.1967

Berichterstatter:

Professor Dr. K.Dimroth

Mitberichterstatter:

Professor Dr. H.Böhme

Meinen Eltern in Dankbarkeit
gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554417_0040

Inhaltsübersicht

	Seite
A.Theoretischer Teil	
I.Problemstellung	1
II.Die Spindichtevertelung im 2.4.6-Triphenylphenoxy	3
1. Grundlagen zur Ermittlung der Spindichtevertelung in Radikalen aus ESR-Hyperfeinstrukturspektren	3
2. Spindichten an den protonenträgenden Kohlenstoffatomen und nach McLachlan berechnete Spindichtevertelung des 2.4.6-Triphenylphenoxy	7
3. Berechnung der Spindichten für die nicht protonenträgenden Kohlenstoffatome und für das Sauerstoffatom des 2.4.6-Triphenylphenoxy aus experimentellen Daten	9
3.1. Experimentelle Ermittlung der ^{13}C -Kopplungskonstanten	10
3.1.1. Synthese von $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxy	10
3.1.2. Synthese von $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxy	14
3.1.3. Synthese von 4 $[1'-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxy	16
3.1.4. Synthese von 4 $[1'-^{13}\text{C}]$ -Phenyl-2.6-dipenta-deuterophenylphenoxy	18
3.2. Berechnung der Spindichten für die "blinden Kohlenstoffatome" und für das Sauerstoffatom aus experimentellen Daten	21
III.Anwendbarkeit der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter für C-C-Bindungen	26
1. Spindichtevertelung des Phenyl-p-benzosemichinons und Untersuchung der C-C-Sigma-Pi-Parameter	26
1.1. Ermittlung der Spindichten der protonenträgenden Kohlenstoffatome des Phenyl-p-benzosemichinons	27

1.2. Berechnung der Spindichteverteilung des Phenyl-p-benzosemichinons nach dem Näherungsverfahren von McLachlan	28
1.3. Anwendbarkeit der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter für C-C-Bindungen	30
1.3.1. Synthese von 2 $[1'-^{13}\text{C}]$ Phenyl-p-benzosemichinon	31
1.3.2. ESR-Spektrum des 2 $[1'-^{13}\text{C}]$ Phenyl-p-benzosemichinons und Berechnung seiner ^{13}C -Kopplungskonstanten	33
2. Spindichteverteilung des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals. Die Anwendung der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter für C-C-Bindungen in aromatischen Systemen auf C-C-Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen.	35
2.1. ESR-spektroskopische Untersuchungen an arylierten Nitrobenzol-Anionradikalen	35
2.2. Berechnung der Spindichteverteilung des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals nach dem Näherungsverfahren von McLachlan	43
2.3. ^{13}C -Kopplungskonstante des $[1-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals	48
2.4. Anwendbarkeit der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter für C-C-Bindungen	49
2.4.1. ^{13}C -Kopplungskonstante des $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals	50
2.4.2. ^{13}C -Kopplungskonstante des $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals	52
IV. Konstitution des dimeren 2.4.6-Triphenylphenoxyls	54
V. Zusammenfassung	57

B. Experimenteller Teil

1. [7- ¹³ C] Benzoessäure	61
2. [7- ¹³ C] Acetophenon	63
3. [1- ¹³ C] -1.3.5-Triphenyl-pentandion-(1.5)	64
4. [2- ¹³ C] -2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat	64
5. [2- ¹³ C] -2.4.6-Triphenylnitrobenzol	65
6. [2- ¹³ C] -2.4.6-Triphenyl-phenol	65
7. [7- ¹³ C] Benzylalkohol	65
8. [7- ¹³ C] Benzaldehyd	66
9. [2- ¹³ C] Benzalacetophenon	66
10. [4- ¹³ C] -2.4.6-Triphenyl-phenol	67
11. [7- ¹³ C] -p-Methoxybenzoessäure	67
12. [7- ¹³ C] -p-Methoxybenzoessäuremethylester	68
13. [1- ¹³ C] -1-(p-Methoxyphenyl)-cyclohexanol	68
14. [1- ¹³ C] -p-Methoxyphenylcyclohexen(1)	69
15. [1- ¹³ C] -p-Methoxyphenylbenzol	69
16. [1- ¹³ C] -p-Hydroxyphenylbenzol	70
17. 4-([1- ¹³ C] -Phenyl)-2.6-dijod-phenol	70
18. 4-([1- ¹³ C] -Phenyl)-2.6-diphenyl-phenol	71
19. 4-([1- ¹³ C] -Phenyl)-2.6-dipentadeuterophenyl-phenol	72
20. [7- ¹³ C] -o-Methoxybenzoessäure	72
21. [7- ¹³ C] -o-Methoxybenzoessäuremethylester	73
22. [1- ¹³ C] -1-(o-Methoxyphenyl)-cyclohexanol	73
23. [1- ¹³ C] -o-Methoxyphenyl-cyclohexen(1)	74
24. [1- ¹³ C] -o-Methoxyphenyl-benzol	74
25. [1- ¹³ C] -o-Hydroxyphenyl-benzol	75
26. 2 [1'- ¹³ C] Phenyl-p-benzochinon	75
27. [2- ¹³ C] - und [4- ¹³ C] -2.4.6-Triphenylphenoxy-Dimere	76
Literaturverzeichnis	77

I. Problemstellung

Bei der Oxydation von 2.4.6-Triphenylphenol mit alkalischer Hexacyanoferrat(III)-Lösung, Bleidioxid oder anderen Oxydationsmitteln entsteht das rote, gegen Sauerstoff völlig stabile 2.4.6-Triphenylphenoxy-Radikal ¹⁾²⁾. Trotz eines hohen Oxydationspotentials ³⁾ ist es längere Zeit in organischen Lösungsmitteln haltbar. Da die reaktionsfähigen Stellen in 2-, 4- und 6-Stellung zum Phenoxy-Sauerstoff durch Arylreste blockiert sind, werden Additions- und Substitutionsreaktionen erschwert. Die gleichen Gründe erklären die Stabilität des 2.4.6-Tri-tert.-butylphenoxy-Radikals ⁴⁾. Die sterische Hinderung durch Phenylgruppen ist jedoch kleiner als durch tert. Butylgruppen. Deshalb muß bei dem 2.4.6-Triphenoxy die Minderung der sterischen Effekte durch günstige Mesomeriebedingungen überkompensiert werden. Mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-(ESR)-Spektroskopie ist es möglich, die Spindichteverteilung des ungepaarten Elektrons zu ermitteln ⁵⁾. Aus den Protonen-Hyperfeinstruktur-ESR-Spektren konnten von A.BERNDT ⁶⁾⁷⁾ die Spindichten an den protonenträgenden Kohlenstoffatomen ermittelt werden. Um die Spindichten an den übrigen sog. "blinden" ⁸⁾ Atomen zu erhalten, wurden quantenmechanische Näherungsrechnungen durchgeführt ⁶⁾⁷⁾. Durch die Kenntnis aller Spindichten war es möglich, die ¹³C-Kopplungskonstanten vorauszuberechnen ⁷⁾. Für Kohlenstoffatom 1 und 3 des zentralen Rings wurden die be-

rechneten ^{13}C -Kopplungskonstanten an ^{13}C -markierten 2.4.6-Triphenylphenoxylen ESR-spektroskopisch überprüft und bestätigt. Die ^{17}O -Kopplungskonstante wurde durch entsprechende Isotopensubstitution ermittelt ⁹⁾.

Das Ziel meiner Arbeit war, durch Markierung mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C die experimentelle Bestimmung der ^{13}C -Kopplungskonstanten für die "blinden" Kohlenstoffatome an den Verknüpfungsstellen in 2-, 4- und 4,1'-Stellung des 2.4.6-Triphenylphenoxyls zu ermöglichen. Zur Berechnung der Spindichten für die nicht protonentragenden Kohlenstoffatome und das Sauerstoffatom aus experimentellen Daten, sollten die für die ^{17}O - und die ^{13}C -Kopplungskonstanten formulierten Beziehungen ¹⁰⁾¹¹⁾ zwischen den Kopplungskonstanten und den Spindichten herangezogen werden. Die Schwierigkeit hierbei liegt darin, daß bei der Berechnung der ^{13}C -Kopplungskonstanten die für C-C-Bindungen in aromatischen Systemen ermittelten ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter auch für die Verknüpfungsbindungen zwischen dem zentralen Phenoxyring und den Phenylsubstituenten an C^2 , C^4 und C^6 verwendet werden, obwohl nach der Theorie ¹¹⁾ für längere Bindungen größere Parameter erwartet werden. Zur Abschätzung der Größenordnung des dadurch bedingten Fehlers, werden die ESR-Spektren nicht markierten und markierten Phenyl-p-benzo-semichinons untersucht. ESR-spektroskopische Untersuchungen an den Anionradikalen des 2.4.6-Triphenylnitrobenzols, des $[1-^{13}\text{C}]$ -, $[2-^{13}\text{C}]$ - und des $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzols werden mit der gleichen Absicht ausgeführt.

Daneben sollen die ESR-Spektren einiger verschieden arylierter Nitrobenzol-Anionradikale aufgenommen und diskutiert werden.

2.4.6-Triphenylphenoxyl steht in Lösung mit einem nicht radikalischen Dimeren im Gleichgewicht, das in Form farbloser Kristalle isoliert werden kann. Aufgrund der in 2- bzw. 4-Stellung des Triphenylphenoxyls durchgeführten ^{13}C -Markierungen sollte es möglich sein, zu entscheiden, ob es sich bei dem Dimeren um einen ortho- bzw. para-Chinoläther handelt, zumal die Chinolätherstruktur bereits mittels ^{18}O -Markierung gesichert war ¹²⁾.

II. Die Spindichteverteilung im 2.4.6-Triphenylphenoxyl

1. Grundlagen zur Ermittlung der Spindichteverteilung in Radikalen aus ESR-Hyperfeinstrukturspektren 5)13)14)15)16)

ESR-Spektren werden von para-magnetischen Substanzen erhalten, wobei die Form der Spektren von der Verteilung des ungepaarten Elektrons sowie vom Bau des Gesamtmoleküls abhängig ist.

Ein ungepaartes Elektron hat das magnetische Dipolmoment u ; wird es in ein äußeres Magnetfeld H gebracht, so ändert sich seine Gesamtenergie um die potentielle Energie des Dipols im Feld H , die vom Winkel zwischen H und u abhängt. Infolge der Richtungsquantelung, die von der magnetischen Spinquantenzahl m_s erfaßt wird, sind nur zwei diskrete Winkel ($m_s = -1/2$ und $m_s = +1/2$), die diskreten Energien entsprechen, möglich:

$$E_{m_s} = m_s \cdot g \cdot \mu_B \cdot H \quad (I)$$

(g = Landéfaktor, μ_B = Bohrsches Magneton)

Die verschiedenen Einstellmöglichkeiten unterscheiden sich also im Magnetfeld durch die Energie

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot H \quad (II)$$

Die Aufnahme dieses Energiebetrages durch ein System mit einem ungepaarten Elektron wird im ESR-Spektrum durch eine einzige Absorptionslinie bei der Feldstärke

$$H = \frac{\Delta E}{g \cdot \mu_B} \quad (III)$$

registriert. Werden die ESR-Messungen in verdünnter Lösung durchgeführt, so setzt sich das magnetische Feld am Ort des Elektrons nur aus dem angelegten Feld H_0 und den durch die magnetischen Kernmomente der Atome des Radikals hervorgerufenen Zusatzfelder H_z zusammen (isotrope Hyperfeinwechselwirkung) ¹⁷⁾¹⁸⁾:

$$H = H_0 + \sum H_z \quad (IV)$$

Für ein Atom mit dem Kernspin I_k und dem magnetischen Kernmoment μ_k wird

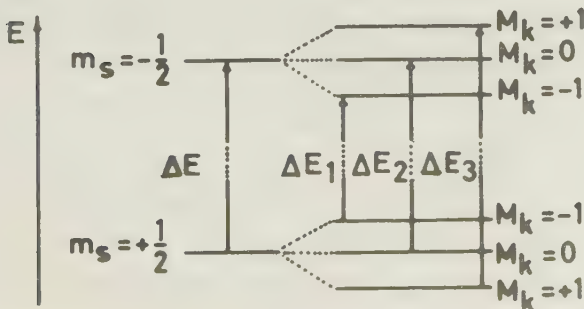
$$H_z = \frac{8\pi}{3} \frac{\mu_k}{I_k} |\Psi_0|^2 \cdot M_k = a_k \cdot M_k \quad (V)$$

$$a_k = \frac{8\pi}{3} \frac{\mu_k}{I_k} |\Psi_0|^2 \quad (VI)$$

$|\Psi_0|^2$ = Dichte des ungepaarten Elektrons am Kern des betrachteten Atoms; M_k = magnetische Kernspinquantenzahl des betreffenden Atoms, welche die Werte $M_k = +I_k, (I_k-1) \dots -I_k$ einnehmen kann, d.h. die beiden Energieniveaus des Elektrons werden in $2 I_k + 1$ Niveaus aufgespalten. Die Aufspaltung a_k ist der ungepaarten Spindichte $|\Psi_0|^2$ am Ort des betreffenden Kernes proportional. Für die Π -Elektronen-Radikale, die wegen $|\Psi_0|^2 = 0$ keine Hyperfeinwechselwirkung zeigen dürften, muß eine Sigma-Pi-konfigurationswechselwirkung angenommen werden, um die experimentell gefundene Hyperfeinstruktur-Aufspaltung zu erklären ¹⁶⁾.

Da sich die Kernorientierung bei der Umentorierung der Elektronenmomente nicht ändert ($\Delta M_k = 0$), erhält man für die Kerne mit $I_k = 1$ (z.B. Stickstoff) bei der Elektronenspinresonanz eine Aufspaltung der Resonanzabsorptionslinie in drei äquidistante Linien.

Die Abbildung 1 zeigt das Hyperfeinstrukturschema für $m_s = 1/2$ und $I_k = 1$:



Es kommt also unter dem Einfluß eines Atomkerns mit dem Kernspin I_k zu einer Aufspaltung der ESR-Absorption in $2 I_k + 1$ äquidistante Linien:



Der Abstand dieser sog. Hyperfeinstruktur-Linien gibt die Aufspaltungs- oder Kopplungskonstante wieder. Mc CONNELL ¹⁹⁾ und JARRETT ²⁰⁾ zeigten, daß die Aufspaltungskonstante a_H

$$a_H = Q^{CH} \cdot \rho_i^H \quad (VII)$$

proportional der -Elektronen-Spindichte am benachbarten Kohlenstoffatom ist.

Für die ^{17}O - ¹⁰⁾ und die ^{13}C -Kopplungskonstanten ¹¹⁾ sind Beziehungen aufgestellt worden, die ihre Abhängigkeit von den Spindichten an den markierten Atomen und von der ihrer Nachbaratome zum Ausdruck bringen.

Die ESR-Spektroskopie dient also nicht nur zum Nachweis von Radikalen sondern liefert darüber hinaus Informationen über die Spindichteverteilung im Molekül.

2. Spindichten an den protonentragenden Kohlenstoffatomen und nach McLachlan berechnete Spindichteverteilung des 2.4.6-Triphenylphenoxyls ⁶⁾⁷⁾

Die experimentelle Bestimmung und Zuordnung der Protonen-Kopplungskonstanten des ESR-Spektrums des 2.4.6-Triphenylphenoxyls gelang mittels Deuterium-Substitution ⁷⁾. Mit Hilfe der Beziehung von McCONNELL ¹⁹⁾²⁰⁾ konnte die Spindichteverteilung für die protonentragenden Kohlenstoffatome ermittelt werden.

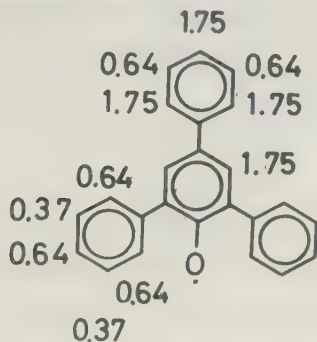


Abb.2a Protonen-Kopplungskonstanten

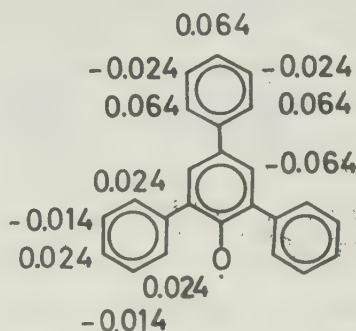


Abb.2b Spindichten der protonentragenden C-Atome

Um auch die Spindichten für die Atome zu erhalten, die kein Proton tragen, wurden Näherungsrechnungen nach dem SCF-Verfahren von McLACHLAN ²¹⁾ durchgeführt. Die errechnete Spindichteverteilung wird in Tab.1 wiedergegeben. Die so gewonnenen Spindichten wurden mit Hilfe von 2.4.6-Triphenylphenoxylen, die an jeweils genau festgelegten Stellen des Kohlenstoffgerüsts mit dem Isotop ^{13}C markiert waren, überprüft.

Tabelle 1: Berechnete Spindichten des 2.4.6-Triphenylphenoxyls

Position	Spindichten
PhenoxyI:	
0	0,256
1	0,030
2,6	0,211
3,5	-0,055
4	0,218
4-Phenyl:	
Verknüpfungsstelle	-0,026
ortho	0,058
meta	-0,024
para	0,056
2.6-Phenyle:	
Verknüpfungsstelle	-0,013
ortho	0,026
meta	-0,010
para	0,024

Für das $[1-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-TriphenylphenoxyI errechnet sich mit den Spindichten der Tab.1 nach der Beziehung von KARPLUS und FRAENKEL ¹¹⁾ eine ^{13}C -Kopplungskonstante $a_{13\text{C}} = -11,8$ Gauss, was mit dem experimentellen Wert ($a_{13\text{C}} = \pm 12,5$ Gauss) gut übereinstimmt. Eine ähnlich gute Übereinstimmung wurde für das $[3-^{13}\text{C}]$ 2.4.6-TriphenylphenoxyI gefunden ($a_{13\text{C,ber.}} = -7,9$ Gauss; $a_{13\text{C,exp.}} = \pm 8,7$ Gauss).

Für die Ermittlung weiterer ^{13}C -Kopplungskonstanten an den übrigen "blinden" Kohlenstoffatomen mußten zunächst die geeigneten ^{13}C -markierten PhenoxyIe hergestellt werden. Mit den

Kopplungskonstanten ihrer ESR-Spektren sollte dann die Näherungsrechnung experimentell überprüft werden.

3. Berechnung der Spindichten für die nicht protonentragenden Kohlenstoffatome und für das Sauerstoffatom des 2.4.6-Triphenylphenoxyls aus experimentellen Daten

In Analogie zu McCONNELL und JARRETT ¹⁹⁾²⁰⁾, die die Proportionalität zwischen der Protonen-Kopplungskonstanten und der Π -Elektronen-Spindichte am benachbarten Kohlenstoffatom zeigen konnten, erfaßten KARPLUS und FRAENKEL ¹¹⁾ die Abhängigkeit der ^{13}C -Kopplungskonstanten von der Spindichte in der Beziehung (VIII):

$$a_{13\text{C}} = (S_{\text{C}} + \sum_{i=1}^{i=3} Q_{ij}) \varrho_i + \sum_{j=1}^{j=3} Q_{ji} \varrho_j \quad (\text{VIII})$$

S_{C} gibt in dieser Gleichung den aus der Spinpolarisation der π -Elektronen resultierenden Beitrag zu der ^{13}C -Kopplungskonstanten wieder. Q_{ij} und Q_{ji} , die sog. Sigma-Pi-Parameter beinhalten die Wechselwirkung zwischen π - und σ -Elektronen für ^{13}C -H-, ^{13}C -C- und ^{13}C -O-Bindungen. Mit ϱ_i wird die Spindichte am markierten Atom i und mit ϱ_j die der Nachbaratome bezeichnet. Die Sigma-Pi-Parameter Q_{ij} und Q_{ji} betragen nach KARPLUS und FRAENKEL ¹¹⁾ für die Nachbaratome Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O):

$$Q_{1j} : Q_{13C-H} = 19,5 ; Q_{13C-C} = 14,4^{+)} ; Q_{13C-O} = 17,7$$

$$Q_{j1} : Q_{H-13C} = 0 ; Q_{C-13C} = -13,9^{+)} ; Q_{O-13C} = -27,1$$

+) Für sp^2-sp^2-C-C -Bindungen in aromatischen Systemen:

W.M.GULICK, Jr. und D.H.GESKE geben für die ^{17}O -Kopplungskonstante die folgende Beziehung an ¹⁰⁾:

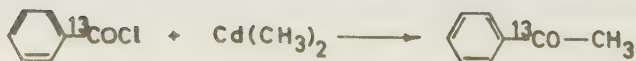
$$a_{17O} = Q_{17O-C} \cdot \rho^0 + Q_{C-17O} \cdot \rho^1 \quad (IX)$$

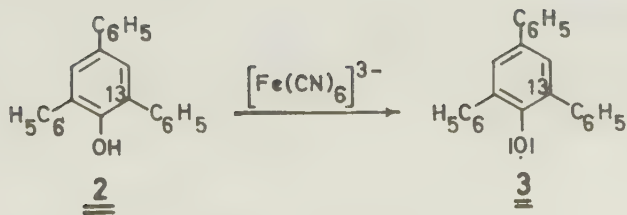
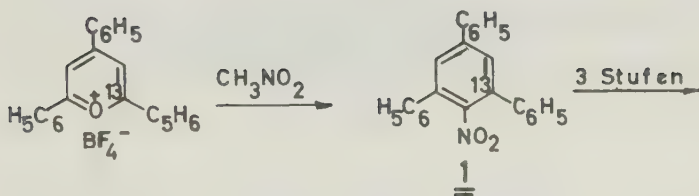
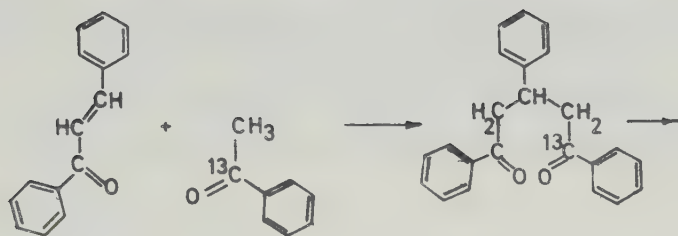
$$Q_{17O-C} = -40,41 ; Q_{C-17O} = -16,69$$

3.1 Experimentelle Ermittlung der ^{13}C -Kopplungskonstanten

3.1.1. Synthese von $[2-^{13}C]$ -2.4.6-Triphenylphenoxy ²²⁾ (3)

Zur Synthese des $[2-^{13}C]$ -2.4.6-Triphenylphenoxy empfiehlt sich der Weg über das an entsprechender Stelle markierte Pyryliumsalz.





Hierzu stellte ich aus $[7-^{13}\text{C}]$ -Acetophenon ²³⁾ und Benzalacetophenon das $[1-^{13}\text{C}]$ -1.3.5-Triphenyl-pentadion-(1.5) her, das mit Triphenylcarbonium-fluoroborat ²⁴⁾ zum $[2-^{13}\text{C}]$ -

2.4.6-Triphenylpyrylium-fluoroborat oxydiert wurde. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des $[7-^{13}\text{C}]$ Acetophenons stand $[^{13}\text{C}]$ Bariumcarbonat (55 At.-% ^{13}C) zur Verfügung, aus dem über $[7-^{13}\text{C}]$ Benzoessäure ²⁵⁾ und $[7-^{13}\text{C}]$ Benzoylchlorid das markierte Acetophenon ²³⁾ gewonnen wurde.

Das markierte Pyryliumsalz wurde nach der üblichen, allerdings für die hier notwendigen kleinen Mengen besonders ausgearbeiteten Vorschriften ⁶⁾, mit Nitromethan in $[2-^{13}\text{C}]$ -

2.4.6-Triphenylnitrobenzol (1) übergeführt und über das Anilin-Derivat in das an C-2 bzw. C-6 markierte $[2-^{13}\text{C}]$ -

2.4.6-Triphenylphenol (2) umgewandelt. Der ^{13}C -Gehalt des erhaltenen Phenols wurde massenspektroskopisch zu 55 At.-% ermittelt. Bei der Synthese ist also kein Isotopenverlust eingetreten.

Eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare benzolische Lösung des Phenols wird mit einer alkalischen Hexacyanoferrat(III)-Lösung zum $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxyl (3) oxydiert.

Das ESR-Spektrum des $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxyls wird in Abb.3 wiedergegeben.



Abb.3: ESR-Spektrum des $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxyls (3) in Benzol bei Z.T.

Da sich der Isotopengehalt des vermessenen Radikals auf nur 55 At.-% ^{13}C beläuft, wird sein ESR-Spektrum (Abb.3) von dem des nicht markierten 2.4.6-Triphenylphenoxy ls überlagert; die ^{13}C -Kopplungskonstante ist deshalb nicht völlig eindeutig zu entnehmen.

Die Gesamtausdehnung des ESR-Spektrums beläuft sich auf ca. 18 Gauss, während die des nicht markierten 2.4.6-Triphenylphenoxy ls etwa 13 Gauss beträgt.

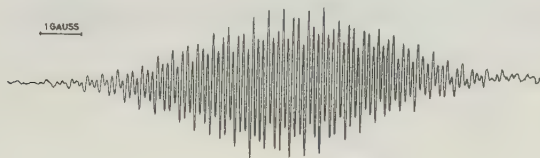
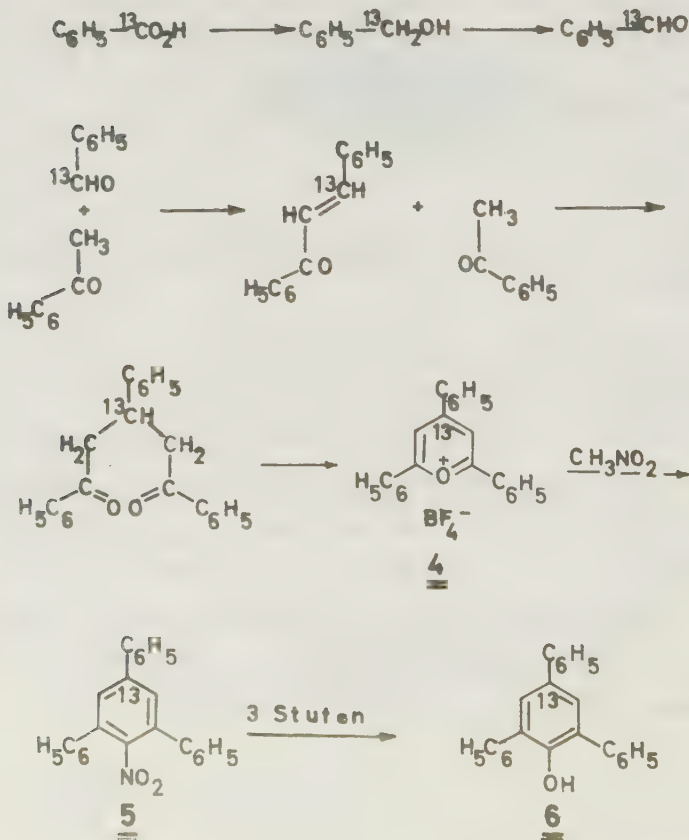


Abb.4: ESR-Spektrum des 2.4.6-Triphenylphenoxy ls in Benzol bei Z.T.

Dies spricht für eine ^{13}C -Kopplungskonstante von ca. 5 Gauss für das $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxy l. Dr. F.Bär hat unter Zugrundelegung des experimentellen Spektrums des unsubstituierten 2.4.6-Triphenylphenoxy ls (Abb.4) und eines ^{13}C -Gehaltes von 55 At.-% ein theoretisches Spektrum für das in 2-Stellung ^{13}C -markierte 2.4.6-Triphenylphenoxy l bei verschiedenen Werten der ^{13}C -Kopplungskonstanten errechnet. Die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum wurde für eine ^{13}C -Kopplungskonstante $a_{^{13}\text{C}} = \pm 4,7$ Gauss erhalten.

3.1.2. Synthese von [4-¹³C]-2.4.6-Triphenylphenoxy

[4-¹³C]-2.4.6-Triphenylphenol (6) ²²⁾ wurde aus [4-¹³C]-2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoborat auf dem bei der Darstellung des [2-¹³C]-2.4.6-Triphenylphenoxyls beschriebenen Weg hergestellt. Das Pyryliumsalz (4) wurde aus [7-¹³C]Benzaldehyd durch Kondensation mit 2 Moläquivalenten Acetophenon über die Zwischenstufen des markierten Benzalacetophenons ²⁶⁾ und des [3-¹³C]-1.3.5-Triphenylpentadions-(1.5) erhalten.



Die aus $[^{13}\text{C}]$ Kohlendioxid und Phenylmagnesiumbromid hergestellte $[7-^{13}\text{C}]$ Benzoessäure ²⁵⁾ wurde mit Lithiumaluminiumhydrid ²⁷⁾ zu $[7-^{13}\text{C}]$ Benzylalkohol reduziert. Sodann wurde der Alkohol in Pyridin mit Blei(IV)-acetat zum $[7-^{13}\text{C}]$ Benzaldehyd oxydiert ²⁸⁾. Als brauchbare Benzaldehydsynthese erwies sich auch die von der Benzoessäure ausgehende, über das Benzoessäureimidazolid verlaufende, Synthese von H.A.STAAB ²¹⁾. Der Reaktionsmechanismus dieser Darstellungsmethode ist inzwischen dahingehend aufgeklärt worden, daß ein Isotopenverlust ausgeschlossen werden kann ³⁰⁾. Die Abb.5 zeigt das ESR-Spektrum des $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxyis.

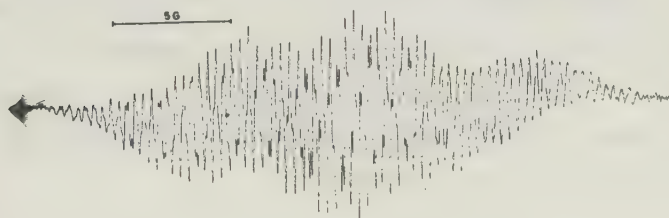


Abb.5: ESR-Spektrum des $[4-^{13}\text{C}]$ -Triphenylphenoxyis in Benzol bei Z.T.

Dem ESR-Spektrum wird die ^{13}C -Kopplungskonstante

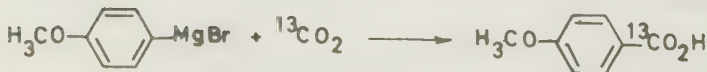
$$a_{^{13}\text{C}} = \pm 12,1 \text{ Gauss}$$

entnommen.

3.1.3. Synthese von 4 [1'-¹³C] Phenyl-2.6-diphenylphenoxy

Die Darstellung des 4 [1'-¹³C] Phenyl-2.6-diphenylphenoxy gelang von der aus p-Methoxybrombenzol und [¹³C] Kohlendioxid herzustellenden [7-¹³C] Anissäure ausgehend, auf dem Wege einer über sieben Stufen verlaufenden Synthese. Die Anissäure wird zunächst mit Diazomethan verestert. Der [7-¹³C] Anissäuremethylester wird sodann analog zur Synthese des [1-¹³C]-Diphenyls ³¹⁾ mit Pentamethyldimagnesiumbromid zum [1-¹³C]-1(p-Methoxyphenyl)-cyclohexanol umgesetzt.

Nachdem mit wasserfreier Oxalsäure ³²⁾ in Toluol dehydratisiert worden ist, wird mit Chloranil in Benzoesäure ³³⁾ zum [1-¹³C] p-Methoxydiphenyl dehydriert. Dieses wird mit Bortribromid in Methylenchlorid ³⁴⁾ in das [1'-¹³C]-4-Hydroxydiphenyl überführt. Die Jodierung in konz. Ammoniak ³⁵⁾ liefert das 4 [1'-¹³C] Phenyl-2.6-dijodphenol (7). Die Bestrahlung des Jodphenols (7) in Benzol mit UV-Licht ³⁶⁾²²⁾ liefert das 4 [1'-¹³C] Phenyl-2.6-diphenylphenol (8).



Das ESR-Spektrum des $4 [1' - ^{13}\text{C}]$ Phenyl-2.6-diphenylphenoxyls wird in Abb.6 wiedergegeben.

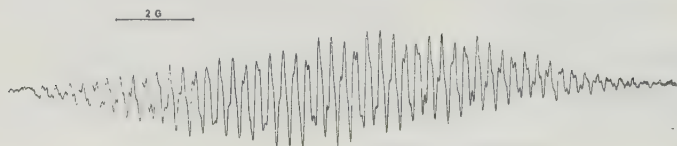


Abb.6: ESR-Spektrum des $4 [1' - ^{13}\text{C}]$ Phenyl-2.6-diphenylphenoxy in Benzol bei Z.T.

Die Reihenfolge der Protonen-HFS-Linien am Zentrum kehrt rechts und links wieder. Die ^{13}C -Kopplungskonstante entspricht dem Abstand der hinzugekommenen Signalgruppen. Sie wird zu

$$a_{^{13}\text{C}} = \pm 3,85 \text{ Gauss}$$

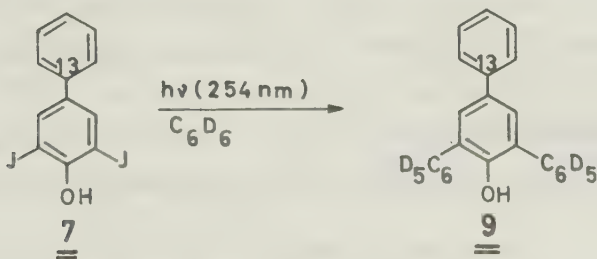
ermittelt. Dieser Wert wurde von Dr. Bär (Marburg) durch Rekonstruktion eines theoretischen Spektrums bestätigt.

3.1.4. Synthese von $4 [1' - ^{13}\text{C}]$ Phenyl-2.6-dipentadeutero-phenylphenoxy

Durch Deuterium-Substitution in den Phenylsubstituenten in 2- und 6-Stellung des $4 [1' - ^{13}\text{C}]$ Phenyl-2.6-diphenylphenoxy soll ein Teil der Hyperfeinstruktur-Linien zum Verschwinden gebracht werden. Es wird erwartet, daß die Vereinfachung des ESR-Spektrums die Ermittlung der ^{13}C -Kopplungskonstanten erleichtert.

Deuterium hat den Kernspin $I_k = 1$ und führt - im Gegensatz zur Dublett-Aufspaltung des Wasserstoffs ($I_k = 1/2$) - zu einer

Triplet-Aufspaltung. Da aber die Kopplungskonstanten dem Quotienten μ_k/I_k aus magnetischem Kernmoment und Kernspin proportional sind (Gl.VI), werden die Deuterium-Kopplungskonstanten 6,514 mal kleiner als die für Wasserstoff in den entsprechenden Verbindungen. Sie liegen damit oft unter dem Auflösungsvermögen der üblichen ESR-Spektrographen. Deuterium verhält sich dann wie ein Wasserstoffatom ohne Kernmoment. In dem ESR-Spektrum des 4 [1'- ^{13}C] Phenyl-2.6-dipentadeutero-phenylphenoxyls werden also die Hyperfeinstrukturlinien, die in der nichtdeuterierten Verbindung von den Protonen der zwei Phenyl-Substituenten in 2- und 6-Stellung hervorgerufen werden, fehlen. Die Darstellung des 4 [1'- ^{13}C] Phenyl-2.6-dipentadeuterophenylphenols (9) gelingt analog der des 4 [1'- ^{13}C] Phenyl-2.6-diphenylphenols (8) durch UV-Bestrahlung von 4 [1'- ^{13}C] Phenyl-2.6-dijodphenol (7) in Deuterobenzol.



Das ESR-Spektrum des 4 [1'- ^{13}C] Phenyl-2.6-dipentadeutero-phenylphenoxyls wird in Abb.7 gezeigt.

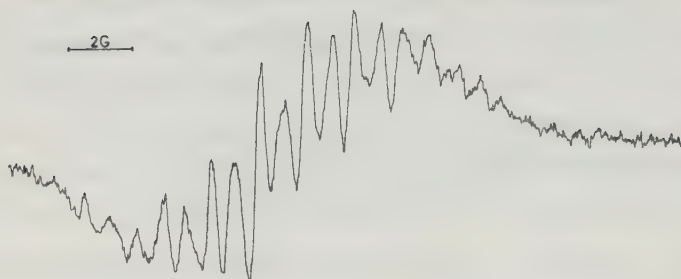


Abb.7: ESR-Spektrum des 4 [1'- ^{13}C] Phenyl-2.6-dipentadeutero-phenylphenoxyls in Benzol bei Z.T.

Das ESR-Spektrum zeigt 18 Linien, seine Gesamtausdehnung beträgt ca. 16 Gauss. Das ESR-Spektrum des 2.6-Dipentadeuterophenyl-4-phenylphenoxyls besteht bei einer Gesamtausdehnung von 12 Gauss aus sechs Linien gleichen Abstands ⁶⁾. Da der ^{13}C -Gehalt in dem Radikal nur 55 At.-% beträgt, stellt das in Abb.7 gezeigte Spektrum eine Überlagerung der ESR-Spektren des 4 [1'- ^{13}C] Phenyl-2.6-diphenylphenoxyls und des 2.6-Dipentadeuterophenyl-4-phenylphenoxyls dar. Die ^{13}C -Kopplungskonstante kann dem in Abb.7 gezeigten Spektrum nicht entnommen werden. Aufgrund der Gesamtausdehnung wird sie zu

$$a_{^{13}\text{C}} = \text{ca. } 4 \text{ Gauss}$$

ermittelt, was als Bestätigung für die ^{13}C -Kopplungskonstante des 4 [1'- ^{13}C] Phenyl-2.6-diphenylphenoxyls angesehen werden kann.

3.2. Berechnung der Spindichten für die "blinden" Kohlenstoffatome und für das Sauerstoffatom aus experimentellen Daten.

Bekannt sind die Spindichten der protonentragenden Kohlenstoffatome. Zur Berechnung der Spindichten der sieben "blinden" Kohlenstoffatome und des Sauerstoffatoms des 2.4.6-Triphenylphenoxyls sollen die nunmehr bekannten ^{13}C -Kopplungskonstanten und die schon früher ermittelte ^{17}O -Kopplungskonstante ⁹⁾ herangezogen werden. Da die 2- und 6-Stellung, sowie die 2,1'- und 6,1'-Stellung äquivalent sind, verringert sich die Zahl der nicht aus Protonen-Kopplungskonstanten zugänglichen Spindichten auf sechs.

Tabelle 2 gibt die experimentell ermittelten ^{13}C -Kopplungskonstanten und die ^{17}O -Kopplungskonstante ⁹⁾ wieder; die nach Gleichung (VIII) und (IX) berechneten Kopplungskonstanten werden gegenübergestellt:

Tabelle 2: ^{13}C -Kopplungskonstante u. die ^{17}O -Kopplungskonst.

Radikal	Kopplungskonstanten	
	exp.	ber.
1- ^{13}C -2.4.6-Triphenylphenoxyl	12,5	-11,8
2- ^{13}C -2.4.6-Triphenylphenoxyl	4,7	+ 7,4
3- ^{13}C -2.4.6-Triphenylphenoxyl	8,7	- 7,9
4- ^{13}C -2.4.6-Triphenylphenoxyl	12,1	+ 9,1
4 1'- ^{13}C -2.4.6-Triphenylphenoxyl	3,85	- 5,6
^{17}O -2.4.6-Triphenylphenoxyl	9,7	-10,8

Die Vorzeichen der ^{13}C -Kopplungskonstanten können manchmal den ESR-Spektren entnommen werden ⁸⁾³⁷⁾. Für das Produkt aus der Kopplungskonstanten und der Spindichte ergibt sich ein positives Vorzeichen, wenn die ESR-Signale bei niedriger magnetischer Feldstärke schmal sind und eine große Amplitude zeigen; die Linien bei hoher magnetischer Feldstärke sollen dann bei kleiner Amplitude breit sein. Das Produkt aus der Kopplungskonstanten und der Spindichte des betreffenden Atoms wird dagegen negativ, wenn die Form der ESR-Spektren umgekehrte Verhältnisse zeigt. Nimmt man die Vorzeichen der nach McLachlan berechneten Spindichten als richtig an, ist es bei gut aufgelösten Spektren möglich, den ^{13}C -Kopplungskonstanten das richtige Vorzeichen zuzuordnen. Obige Regel gilt aber nur dann, wenn die Spindichte am betrachteten ^{13}C -Atom nicht klein ist im Vergleich zu den Spindichten an den Nachbaratomen. Für die ^{13}C -Kopplungskonstante des $[4-^{13}\text{C}]\text{-2.4.6-Triphenylphenoxyls}$ konnte auf diese Weise das sich aus der Rechnung ergebende positive Vorzeichen bestätigt werden. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten für die übrigen ^{13}C -markierten 2.4.6-Triphenylphenoxyle konnten den Spektren nicht entnommen werden; sie mußten von den vorausberechneten Kopplungskonstanten übernommen werden.

Nach Karplus und Fraenkel gelten für den Zusammenhang zwischen den ^{13}C -Kopplungskonstanten und den Spindichten des 2.4.6-Triphenylphenoxyls folgende Gleichungen:

$$a_{13c1} = -12,5 = (-12,7+46,5) \mathcal{S}_1 + (-27,1) \mathcal{S}_0 + (-13,9) 2 \mathcal{S}_2$$

$$a_{13c2} = +4,7 = (-12,7+43,2) \mathcal{S}_2 + (-13,9) \mathcal{S}_3 + (-13,9) \mathcal{S}_{2,1} + (-13,9) \mathcal{S}_1$$

$$a_{13c3} = -8,7 = (-12,7+9,3) \mathcal{S}_3 + (-13,9) \mathcal{S}_2 + (-13,9) \mathcal{S}_4$$

$$a_{13c4} = +12,1 = (-12,7+43,2) \mathcal{S}_4 + (-13,9) \mathcal{S}_3 + (-13,9) \mathcal{S}_5 + (-13,9) \mathcal{S}_{4,1}$$

$$a_{13c4,1} = -3,85 = (-12,7+43,2) \mathcal{S}_{4,1} + 2(-13,9) \mathcal{S}_{4,2} + (-13,9) \mathcal{S}_4$$

Die Spindichten $\mathcal{S}_3$, $\mathcal{S}_5$ und $\mathcal{S}_{4,2}$ sind aus den entsprechenden Protonen-Kopplungskonstanten ermittelt worden (s.S.7).

Für die ^{17}O -Kopplungskonstante wird die Beziehung ¹⁰⁾ verwendet:

$$a_{170} = Q_{170-c} \cdot \mathcal{S}_0 + Q_{c-170} \cdot \mathcal{S}_1$$

$$a_{170} = -9,7 = -40,41 \mathcal{S}_0 - 16,69 \mathcal{S}_1$$

In Tabelle 3 werden die aus den obigen Gleichungen berechneten Spindichten wiedergegeben. Daneben werden die aus den Protonen-Kopplungskonstanten ermittelten Spindichten angegeben. Dieser aus experimentellen Daten gewonnenen Spindichtenverteilung wird die aus der Näherungsberechnung nach McLachlan ermittelte gegenübergestellt:

Tabelle 3: Spindichten des 2.4.6-Triphenylphenoxyis

Position	S p i n d i c h t e n		
	experimentell		berechnet
	aus a_{13C} u. a_{17O}	aus a_H	
im PhenoxyI:			
O	0,277	-	0,256
C ¹	-0,0906	-	0,030
C ₂ ² und C ⁶	0,073	-	0,211
C ³ und C ⁵	-	-0,065	-0,055
C ⁴	0,386	-	0,218
im 4-Phenyl:			
Verknüpfungsstelle	0,109	-	-0,026
ortho	-	0,065	0,058
meta	-	-0,024	-0,024
para	-	0,065	0,056
im 6-Phenyl:			
Verknüpfungsstelle	-0,023	-	-0,013
ortho	-	0,026	0,026
meta	-	0,014	-0,010
para	-	0,026	0,024

Wie aus Tab.3 ersichtlich ist, tritt für die Spindichten an C-Atom 2 und C-Atom 4 eine beträchtliche Abweichung der berechneten von den aus den Kopplungskonstanten ermittelten

Spindichten auf. Auch bei dem unsubstituierten PhenoxyI wurde für die aus der Protonen-Kopplungskonstanten experimentell zugängliche Spindichte an C-Atom 4 und der nach dem Näherungsverfahren von McLachlan berechnete Spindichte eine nur mäßige Übereinstimmung erzielt ⁶⁾⁷⁾:

Für die Summation über alle aus experimentellen Daten (a_H , $a_{^{13}C}$ und $a_{^{17}O}$) ermittelten Spindichten ergibt sich der Wert

$$\sum S = 0,9$$

Da die Bedingung $\sum S = 1$ gilt, ist die aus den Kopplungskonstanten ermittelte Spindichte-Verteilung mit einem Fehler von mindestens 10 Prozent behaftet. Als Grund für die Abweichung kommen einerseits die für Kopplungskonstanten verwendeten Beziehungen in Betracht, zum anderen die ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter $Q_{^{13}C-C} = 14,4$ und $Q_{C-^{13}C} = -13,9$, die für alle C-C-Bindungen verwendet worden sind.

Diese Parameter sind für sp^2-sp^2 -C-C-Bindungen in aromatischen Systemen ¹¹⁾ berechnet worden und gelten für eine Bindungslänge von 1,38 Å. Für diese Parameter werden von KARPLUS und FRAENKEL ¹¹⁾ für größere Bindungsabstände größere Werte vorausgesagt. Bei der Berechnung der Spindichten aus den Kopplungskonstanten habe ich sie dennoch für die Verknüpfungsbindungen zwischen dem PhenoxyI-Ring und den Phenylsubstituenten des 2.4.6-TriphenylphenoxyIs verwendet. Der Bindungsabstand dürfte hier jedoch in der Größenordnung von 1,5 Å liegen. Untersuchungen zur Ermittlung der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter für C-C-Bindungen dieses Abstands sind zur Zeit im Gang ³⁸⁾.

Als Beitrag zu diesen Untersuchungen wird die ^{13}C -Kopplungskonstante des 2-[1'- ^{13}C] Phenyl-p-benzosemichinons an dem an entsprechender Stelle ^{13}C -markierten Semichinon ESR-spektroskopisch ermittelt und mit der nach Karplus und Fraenkel unter Anwendung der besagten Parameter auf alle C-C-Bindungen zu berechnenden verglichen.

III. Anwendbarkeit der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter für C-C-Bindungen

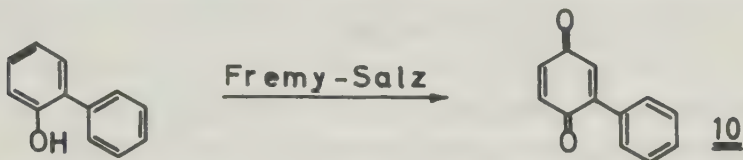
1. Spindichte Verteilung des Phenyl-p-benzosemichinons und Untersuchung der C-C-Sigma-Pi-Parameter

Die Sigma-Pi-Parameter $Q_{^{13}\text{C-C}}$ und $Q_{\text{C-}^{13}\text{C}}$ sind für C-C-Bindungen in aromatischen Systemen ermittelt worden. Um den durch ihre Anwendung auf C-C-Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen bedingten Fehler experimentell zu überprüfen, habe ich die Verhältnisse am Phenyl-p-benzosemichinon als Modellsubstanz untersucht. Wie das 2.4.6-Triphenylphenoxyl trägt das Phenyl-p-benzosemichinon in ortho-Stellung zum Sauerstoff einen Phenylsubstituenten. Zur Berechnung der ^{13}C -Kopplungskonstanten für das 2-[1'- ^{13}C]-Phenyl-p-benzosemichinon werden die oben genannten Parameter für die Verknüpfungsbindung zwischen Semichinon-Ring und Phenylsubstituent verwendet. Die Abweichung der berechneten ^{13}C -Kopplungskonstanten von der experimentell zu ermittelnden erlaubt dann die Abschätzung des durch die Verwendung der gleichen Parameter für alle C-C-Bindungen bedingten Fehlers.

Zur Durchführung dieser Betrachtung mußte zunächst die Spindichteverteilung des Phenyl-p-benzosemichinons bestimmt werden.

1.1. Ermittlung der Spindichten der protonentragenden Kohlenstoffatome des Phenyl-p-benzosemichinons

Das Phenyl-p-benzochinon (10), aus dem das Semichinon durch elektrolytische Reduktion erhalten wird, ist aus dem 2-Phenylphenol durch Oxydation mit Fremy-Salz ³⁹⁾ leicht herzustellen.



E.W.STONE und A.H.MAKI ⁴⁰⁾ erhielten durch elektrolytische Reduktion in DMSO und Aufnahme des ESR-Spektrums nach der "intra muros-Technik" fünf Protonen-Kopplungskonstanten:

$$a_{H1} = 2,51 \text{ Gauss}; a_{H2} = 2,38 \text{ Gauss}; a_{H3} = 2,24 \text{ Gauss};$$

$$a_{H4} = 0,29 \text{ Gauss}; a_{H5} = 0,16 \text{ Gauss}$$

Da die Kopplungskonstanten a_{H1} , a_{H2} und a_{H3} der Protonen-Kopplungskonstanten des p-Benzosemichinons ⁸⁾ sehr ähnlich sind, ordneten Stone und Maki die zwei kleinsten den Protonen des Phenylsubstituenten zu. Dabei wird die kleinste Kopplungskonstante - in Analogie zu allen Radikalen mit Phenylgruppen ⁴⁰⁾⁴¹⁾ - den meta-Protonen zugeschrieben. Eine Zuordnung der übrigen drei Kopplungskonstanten des Phenyl-p-benzosemichinons, die durch Deuterium-Substitution ⁶⁾ möglich wäre, wurde bislang nicht getroffen.

Ich habe das ESR-Spektrum des 2-Phenyl-p-benzosemichinons in Acetonitril nach der oben angegebenen Technik mit Tetra-(n-propylammonium)-Perchlorat als Leitsalz aufgenommen. Bei dieser Methode wird die Elektrolyse in der ESR-Meßzelle durchgeführt. Es wurden ebenfalls fünf Protonen-Kopplungskonstanten erhalten, die den von Maki und Stone erhaltenen sehr ähnlich sind.

$$a_{H^1} = 2,49 \text{ Gauss}; a_{H^2} = 2,37 \text{ Gauss}; a_{H^3} = 2,19 \text{ Gauss};$$

$$a_{H^4} = 0,28 \text{ Gauss}; a_{H^5} = 0,16 \text{ Gauss}$$

Aufgrund der von Maki und Stone getroffenen Zuordnung der zwei kleinsten Kopplungskonstanten war es möglich, nach der Beziehung von McCONNELL ¹⁹⁾²⁰⁾ die Spindichten an den protonenträgenden Kohlenstoffatomen des Phenylsubstituenten zu berechnen. Für das para- und die ortho-ständigen C-Atome des Phenylsubstituenten wird sie zu $\rho = 0,0103$ und für die meta-ständigen Kohlenstoffatome zu $\rho = 0,0058$ berechnet. Um die Spindichten an allen Kohlenstoffatomen zu erhalten, wird eine Näherungsrechnung nach dem Näherungsverfahren von McLACHLAN ²¹⁾ durchgeführt.

1.2. Berechnung der Spindichteverteilung des Phenyl-p-benzosemichinons nach dem Näherungsverfahren von McLachlan

Die Beziehung von McCONNELL ¹⁹⁾²⁰⁾ ermöglichte die Berechnung der π -Elektronen-Spindichte für die protonenträgenden Kohlenstoffatome des Phenylsubstituenten des Phenyl-p-benzosemichinons aus den Protonen-Kopplungskonstanten. Um die Spindichten

für alle Atome des Moleküls zu ermitteln, wurden in Zusammenarbeit mit Dr. A. Berndt und Dr. A. Schweig Berechnungen nach dem SCF-Verfahren von McLACHLAN ²¹⁾ durchgeführt. Bei der Berechnung wurden die von M.R. DAS und G.K. FRAENKEL ⁸⁾ angegebenen Parameter für die Carbonylgruppe verwendet:

$$\text{Coulomb-Integral: } \alpha_0 = \alpha + 1,4 \quad \text{CC} \quad (\text{X})$$

$$\text{Resonanz-Integral: } \beta_{\text{CO}} = 1,2 \beta_{\text{CC}} \quad (\text{XI})$$

Der Einfluß der Verdrillung des Phenylsubstituenten des Phenyl-p-benzosemichinons auf die Spindichtevertellung wird mit dem Resonanz-Integral für die Verknüpfungsbindung zwischen Semichinon-Ring und Phenylsubstituent berücksichtigt. Nach MULLIKEN ⁴²⁾ und DEWAR ⁴³⁾ wird die Abhängigkeit des Resonanz-Integrals vom Verdrillungswinkel mit der Beziehung

$$\beta_{\text{C}^2-\text{C}^{2,1'}}(\varphi) = \beta_{\text{CC}} \cos \varphi \quad (\text{XII})$$

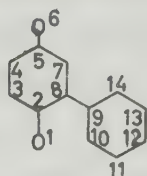
ausgedrückt.

λ der Methode von McLachlan wurde mit $\lambda = 1,2$ - dem üblichen Wert für diesen Parameter - konstant gehalten.

Es wurde also nur $\beta_{\text{C}^2-\text{C}^{2,1'}}(\varphi)$ variiert.

Für $\beta_{\text{C}^2-\text{C}^{2,1'}}(\varphi) = 0,66 \beta_{\text{CC}}$, was einem Verdrillungswinkel von $48,7^\circ$ entspricht, wurde die beste Übereinstimmung der nach McLachlan berechneten Spindichten des Phenylsubstituenten mit den experimentell erhaltenen erzielt.

Tabelle 4: Spindichten des Phenyl-p-benzosemichinons



Position	Spindichten exp. (aus a_H)	Spindichten (ber.) nach McLachlan
1	-	0,1827
2	-	0,1481
3	-	0,0804
4	-	0,0882
5	-	0,1464
6	-	0,1770
7	-	0,0739
8	-	0,0898
9	-	-0,0071
10	0,0103	0,0108
11	0,0058	-0,0058
12	0,0103	0,0101
13	0,0058	-0,0058
14	0,0103	0,0108

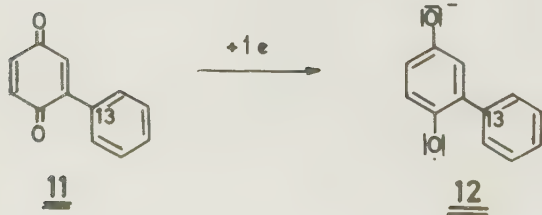
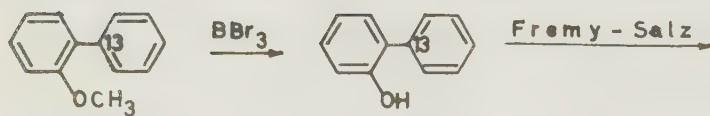
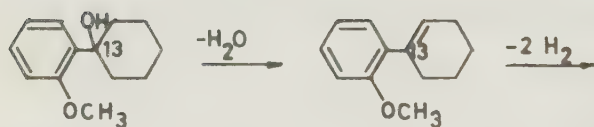
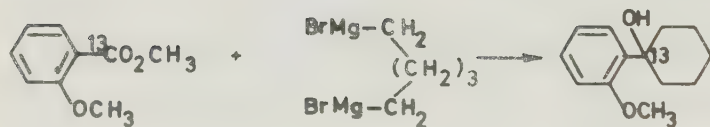
1.3. Anwendbarkeit der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter für C-C-Bindungen

Um eine Aussage über die Anwendbarkeit der für C-C-Bindungen in aromatischen Systemen ermittelten Sigma-Pi-Parameter auf C-C-Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-

atomen machen zu können, wird die ^{13}C -Kopplungskonstante des $2[1'-^{13}\text{C}]$ Phenyl-p-benzosemichinons experimentell ermittelt. Dieser Konstanten wird dann die nach Karplus und Fraenkel aus den nach McLachlan berechneten Spindichten unter Verwendung der besagten Parameter für die Verknüpfungsbindung zwischen Semichinon-Ring und Phenylsubstituent berechnete ^{13}C -Kopplungskonstante gegenübergestellt.

1.3.1. Synthese von $2[1'-^{13}\text{C}]$ Phenyl-p-benzosemichinon (12)

Bei der Darstellung des $2[1'-^{13}\text{C}]$ Phenyl-p-benzosemichinons (12) geht man von ^{13}C Kohlendioxid aus. Dieses wird mit o-Methoxybrombenzol-Grignard-Reagenz in einem Äther-Benzol-Gemisch zum $[7-^{13}\text{C}]$ Salicylsäuremethylether umgesetzt. Nachdem die Säure mit Diazomethan verestert worden ist, setzt man mit dem Di-Grignardreagenz des Pentamethylenbromids um und erhält das $[1-^{13}\text{C}]-1-(\text{o-Methoxyphenyl})\text{-cyclohexanol}$. Die Dehydratisierung zum $[1-^{13}\text{C}]-1-(\text{o-Methoxyphenyl})\text{-cyclohexen}$ gelingt in nahezu quantitativer Ausbeute mit wasserfreier Oxalsäure in Toluol ³²⁾. Die Dehydrierung wird mit Chloranil in einer Benzoesäureschmelze ³³⁾ durchgeführt. Das $[1'-^{13}\text{C}]-2\text{-Methoxydiphenyl}$ wird in Methylenchlorid mit Bortribromid ³⁴⁾ bei -70° in das $[1'-^{13}\text{C}]-2\text{-Hydroxydiphenyl}$ übergeführt. Daraus wird durch Oxidation mit Fremy-Salz das $2[1'-^{13}\text{C}]$ Phenyl-p-benzochinon (11)³⁹⁾ erhalten. Die Reduktion zum Semichinon wird elektrolytisch durchgeführt.



1.3.2. ESR-Spektrum des $2[1'-^{13}\text{C}]$ Phenyl-p-benzosemichinons (12)
und Berechnung seiner ^{13}C -Kopplungskonstanten

Die ESR-Spektren des Phenyl-p-benzosemichinons und des $2[1'-^{13}\text{C}]$ Phenyl-p-benzosemichinons wurden in Acetonitril als Lösungsmittel nach der "intra muros-Technik" aufgenommen.

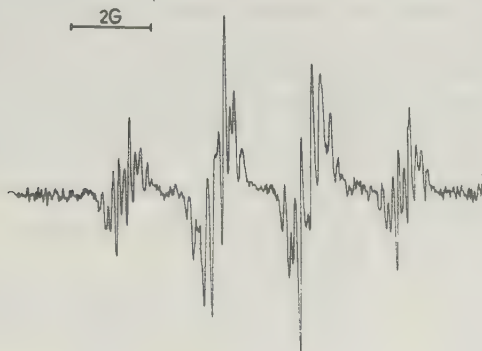


Abb.8: ESR-Spektrum des Phenyl-p-benzosemichinons in Acetonitril bei Z.T.

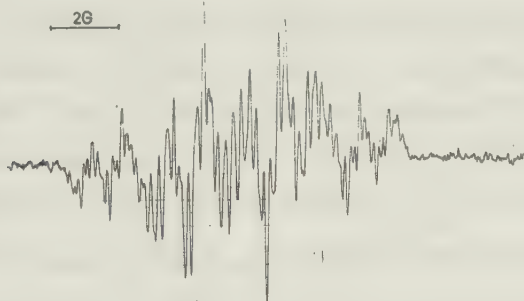


Abb.9: ESR-Spektrum des $2[1'-^{13}\text{C}]$ Phenyl-p-benzosemichinons (12) in Acetonitril bei Z.T.

Die durch das ^{13}C -Atom hervorgerufene Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum des 2 $[1'-^{13}\text{C}]$ Phenyl-p-benzosemichinons ist besonders gut durch Vergleich mit dem in Abb.8 gezeigten Spektrum des Phenyl-p-benzosemichinons zu erkennen. Die ^{13}C -Kopplungskonstante kann eindeutig zu

$$a_{^{13}\text{C}} = \pm 1,74 \text{ Gauss}$$

ermittelt werden.

Nach der Beziehung von Karplus und Fraenkel (Gl.VIII) ist die ^{13}C -Kopplungskonstante des 2 $[1'-^{13}\text{C}]$ Phenyl-p-benzosemichinons mit den Spindichten der Positionen 8, 9, 10 und 14 verknüpft, die der Tabelle 4 entnommen werden können.

Die Berechnung nach dieser Beziehung

$$a_{^{13}\text{C}} = (-12,7+43,2) S_9 + (-13,9) S_8 + (-13,9) S_{10} + (-13,9) S_{14}$$

liefert für die ^{13}C -Kopplungskonstante den Wert

$$a_{^{13}\text{C}, \text{ber.}} = -1,76 \text{ Gauss}$$

Die gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten ^{13}C -Kopplungskonstanten mit der nach Karplus und Fraenkel berechneten, besagt im Einklang mit den Ergebnissen an ^{13}C -markierten Diphenylderivaten ³¹⁾, daß die ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter

$$Q_{^{13}\text{C}-\text{C}} = 14,4 \text{ und } Q_{\text{C}-^{13}\text{C}} = -13,9 \text{ offenbar ohne nennenswerten}$$

Fehler auf C-C-Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen angewendet werden dürfen. Inwieweit diese Aussage berechtigt ist, soll die Gegenüberstellung von experimentell ermittelten und nach Karplus und Fraenkel berechneten ^{13}C -Kopplungskonstanten ^{13}C -markierter 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikale zeigen.

2. Spindichteverteilung des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals. Die Anwendung der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter für C-C-Bindungen in aromatischen Systemen auf C-C-Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen.

Zur Berechnung der ^{13}C -Kopplungskonstanten isotop-markierter 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikale nach der Beziehung von Karplus und Fraenkel werden die Spindichten dieses Systems benötigt. Die für C-C-Bindungen in aromatischen Verbindungen ermittelten Sigma-Pi-Parameter werden dabei auf die Verknüpfungsbindung zwischen dem zentralen Nitrobenzol-Kern und den Phenylsubstituenten in 2-, 4- und 6-Stellung angewendet. Eine Gegenüberstellung der errechneten mit den experimentell zu ermittelnden ^{13}C -Kopplungskonstanten der Anionradikale der bei der Synthese ^{13}C -markierter 2.4.6-Triphenylphenoxyale als Zwischenprodukte anfallenden isotop-markierten 2.4.6-Triphenylnitrobenzole soll zeigen, ob die Anwendung der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter auf längere C-C-Bindungen, als die in aromatischen Systemen, auch hier zu brauchbaren Ergebnissen führt.

Nachdem einige, verschieden arylierte Nitrobenzol-Anionradikale ESR-spektroskopisch vermessen worden sind, wird die Spindichteverteilung des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals nach dem Näherungsverfahren von McLachlan ermittelt.

2.1. ESR-spektroskopische Untersuchungen an arylierten Nitrobenzol-Anionradikalen

Durch elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols, des 2-Phenyl- und 4-Phenylnitrobenzols und vieler alkylsubstituierter Nitro-

benzole wurden Anionradikale hergestellt ⁴⁴⁾⁴⁵⁾. Wir haben 2-Phenyl-, 4-Phenyl- ⁴⁶⁾, 2.4-Diphenyl-, 2.6-Diphenyl-, 2.4.6-Triphenyl-, 2.3.4.6-Tetraphenyl- und 2.3.4.5.6-Pentaphenyl-nitrobenzol in Acetonitril mit Tetra(n-propyl)-ammonium-perchlorat als Leitsalz zu den entsprechenden Radikalen reduziert und nach der "intra muros-Technik" ESR-spektroskopisch vermessen.

Bei den Stickstoff- und Protonen-Kopplungskonstanten alkyl-substituierter Nitrobenzol-Anionradikale konnten D.H.GESKE und Mitarbeiter ⁴⁴⁾ eine Abhängigkeit von den sterischen Verhältnissen im Radikal zeigen. Die Substituenten in ortho-Stellung zur Nitrogruppe behindern eine planare Einstellung derselben zum Benzolring. Dadurch wird die Verteilung des ungepaarten Elektrons auf den Benzolkern herabgesetzt, was eine größere Spindichte an der Nitrogruppe zur Folge hat. Das zeigt sich darin, daß die Stickstoff-Kopplungskonstante mit zunehmender sterischer Behinderung der Nitrogruppe größer und die Protonen-Kopplungskonstante kleiner werden. Bei den arylsubstituierten Nitrobenzol-Anionradikalen kommt ein in der entgegengesetzten Richtung wirkender mesomerer Effekt hinzu, wie sich anhand der folgenden ESR-Spektren und der ihnen entnommenen Kopplungskonstanten zeigen läßt.

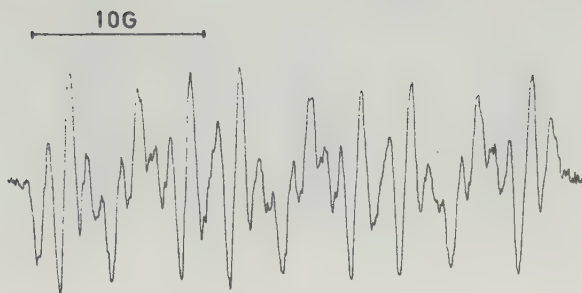


Abb.10: ESR-Spektrum des 2-Phylnitrobenzol-Anionradikals
in Acetonitril bei 25°C

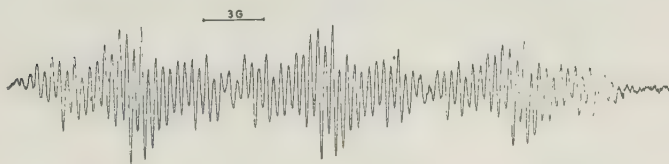


Abb.11: ESR-Spektrum des 4-Phylnitrobenzol-Anionradikals 46)
in Acetonitril bei 25°C

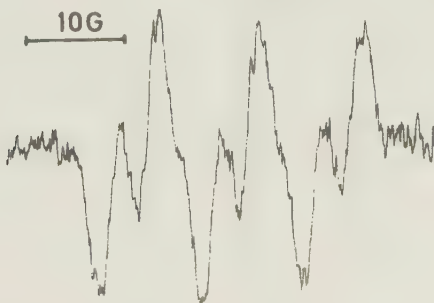


Abb.12: ESR-Spektrum des 2.4-Diphenylnitrobenzol-Anion-
radikals in Acetonitril bei 25°C

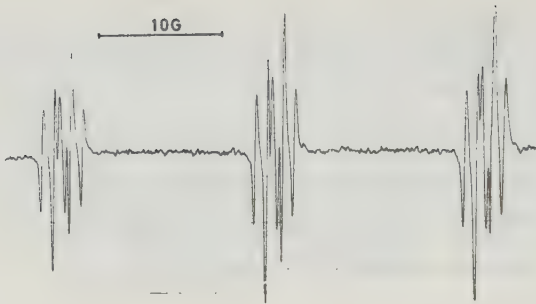


Abb.13: ESR-Spektrum des 2,6-Diphenylnitrobenzol-Anionradikals in Acetonitril bei 25°C

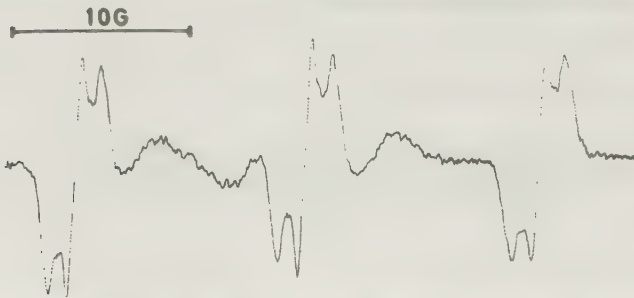


Abb.14: ESR-Spektrum des 2,4,6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals in Acetonitril bei 25°C

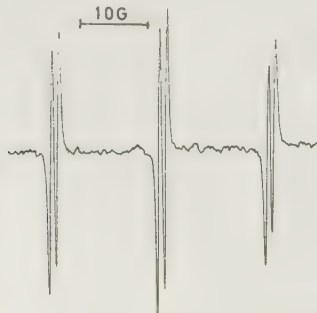


Abb.15: ESR-Spektrum des 2,3,4,6-Tetraphenylnitrobenzol-Anionradikals in Acetonitril bei 25°C

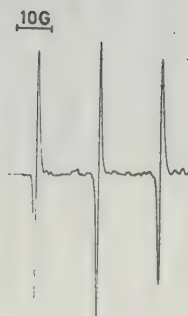


Abb.16: ESR-Spektrum des 2.3.4.5.6-Pentaphenylnitrobenzol-Anionradikals in Acetonitril bei 25°C

Tabelle 5 : Kopplungskonstanten der ESR-Spektren arylierter und alkylierter Nitrobenzol-Anionradikale

Nitroverbindung	Herst. Lit.	ESR-Sp. Abb.	a_N	Kopplungskonstanten (in Gauss)			ESR- Lit.
				$a_{H,O}$	$a_{H,m}$	$a_{H,p}$	
Nitrobenzol	-	-	10,3	3,39	1,09	3,97	44)
2-Phenylnitrobenzol	-	10 ⁺ ++)	9,8	3,16	1,18	3,95	-
			(9,85)	(3,21)	(1,17)	(3,99)	45)
2-Methylnitrobenzol	-	-	11,0	3,12	1,04	3,91	44)
2-tert.-Butylnitrobenzol	-	-	14,9	2,5	1,1	2,5	44)
4-Phenylnitrobenzol	-	11 ⁺⁺⁺⁾	9,4	3,2	1,07	-	46)
			(8,79)	(2,84)	(0,93)	-	45)
4-Methylnitrobenzol	-	-	10,79	3,39	1,11	-	44)
2,4-Diphenylnitrobenzol	47)	12 ⁺)	9,9	2,8	0,8	-	-
2,6-Diphenylnitrobenzol	47)	13	17,1	-	0,89	1,3	-
2,6-Dimethylnitrobenzol	-	-	17,8	-	0,88	1,41	44)
2,4,6-Triphenylnitrobenzol	-	14	13,1	-	1,1	-	-
2,4,6-Trimethylnitrobenzol	-	-	17,8	-	0,82	-	44)
2,4,6-Tri-tert.-butylnitrob.	-	-	18,8	-	0,85	-	44)

Fortsetzung von Tabelle 5 :

Nitroverbindung	Herst.		ESR-Sp. Abb.	a_N	Kopplungskonstanten (in Gauss)			ESR- lit.
	Lit.				$a_{H,c}$	$a_{H,m}$	$a_{H,p}$	
2.3.4.6-Tetraphenylnitrobenz.	48)		15	16,4	-	1,18	-	
2.3.4.5.6-Pentaphenylnitrob.	49)		16	17,8	-	-	-	
2.3.4.5.6-Pentamethylnitrob.	-		-	20,5	-	-	-	44)

+) Für die zur Nitrogruppe metaständigen Protonen wird nur die eine angegebene Protonen-Kopplungskonstante gefunden.

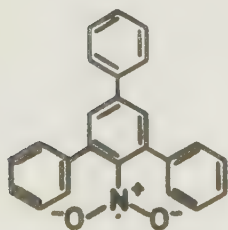
++) Eine weitere kleine Protonen-Kopplungskonstante wird dem ESR-Spektrum des 2-Phenylnitrobenzol-Anionradikals entnommen ($a_H=0,16$ Gauss) ; sie wird als kleinste Kopplungskonstante in Analogie zu allen Radikalen mit Phenylgruppen ⁴¹⁾ den meta-Protonen des Phenylsubstituenten an C² zugeordnet. Für die ortho- und para-Protonen dieser Phenylgruppe kann dann aufgrund des Vergleichs mit dem Phenyl-p-benzosemichinons ⁴⁰⁾ eine Protonen-Kopplungskonstante von ca. 0,3 Gauss vorausgesetzt werden.

+++) Dem ESR-Spektrum des 4-Phenylnitrobenzol-Anionradikals werden zwei weitere Kopplungskonstanten entnommen: $a_H=0,7$ Gauss und $a_H=0,3$ Gauss. Die größte der zwei Kopplungskonstanten wird den ortho-Protonen und dem para-Proton des Phenylsubstituenten an C⁴ zugeordnet, die kleinste den meta-Protonen desselben. Eine genaue Bestimmung dieser Kopplungskonstanten ist bei der derzeitigen Auflösung der HFS nicht möglich.

In der Tabelle 5 werden die den ESR-Spektren entnommenen und zugeordneten Stickstoff- und Protonen-Kopplungskonstanten der arylierten Nitrobenzol-Anionradikale angegeben. Die von anderen Autoren bereits veröffentlichten Kopplungskonstanten arylierter Nitrobenzol-Anionradikale sind in der Tabelle unter den von mir gefundenen Werten in Klammern angegeben.

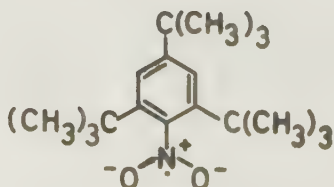
Die Gegenüberstellung mit den Kopplungskonstanten alkylierter Nitrobenzol-Anionradikale ⁴⁴⁾ läßt neben dem sterischen Effekt, der bei beiden Radikalgruppen auftritt, den bei den arylierten Nitrobenzol-Anionradikalen hinzukommenden mesomeren Effekt erkennen.

Dieses sei nochmals an einem Beispiel demonstriert:



$$a_N = 13,1 \text{ G}$$

$$a_{H,m} = 1,1 \text{ G}$$



$$a_N = 18,8 \text{ G}$$

$$a_{H,m} = 0,85 \text{ G}$$

2.2. Berechnung der Spindichtevertelung des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals nach dem Näherungsverfahren von McLACHLAN ²¹⁾

Zur Berechnung von ^{13}C -Kopplungskonstanten ¹¹⁾ und der Stickstoff-Kopplungskonstanten ⁵⁰⁾⁵¹⁾ des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals müssen die Spindichten an allen Atomen des Radikals bekannt sein. Die Berechnung der Spindichtevertelung wurde nach der HMO-Methode ⁵²⁾ bzw. nach dem verbesserten Verfahren von McLACHLAN ²¹⁾ in Zusammenarbeit mit Dr. A.Berndt und Dr. A.Schweig durchgeführt.

Für den Parameter von McLachlan wird der bei den meisten Radikalen übliche Wert $\lambda = 1,2$ verwendet. In die Rechnung gehen nun folgende Parameter ein:

h_{O} der Beziehung für das Coulomb-Integral des Sauerstoffs

$$\alpha_{\text{O}} = \alpha_{\text{C}} + h_{\text{O}}\beta_{\text{CC}} \quad (\text{XIII})$$

h_{N} der Beziehung für das Coulomb-Integral des Stickstoffs

$$\alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + h_{\text{N}}\beta_{\text{CC}} \quad (\text{XIV})$$

k_{NO} der Beziehung für das Resonanz-Integral der N-O-Bindung

$$\beta_{\text{NO}} = k_{\text{NO}}\beta_{\text{CC}} \quad (\text{XV})$$

k_{CN} der Beziehung für das Resonanz-Integral der C-N-Bindung

$$\beta_{\text{CN}} = k_{\text{CN}}\beta_{\text{CC}} \quad (\text{XVI})$$

Für diese Parameter, die den Einfluß der Nitrogruppe auf die Spindichtevertelung erfassen, werden die von R.D.ALLENDOERFER und P.H.RIEGER ⁵³⁾ angegebenen Werte, die auf $Q^{\text{CH}} = -27$ Gauss

bezogen sind, verwendet:

$$h_O = 1,50; h_N = 2,01; k_{CN} = 1,04; k_{NO} = 1,62$$

Der Einfluß der Verdrillung der Phenylsubstituenten und der Nitrogruppe zum zentralen Ring des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals auf die Spindichtevertellung wird wie üblich mit dem Resonanz-Integral für die entsprechende Bindung berücksichtigt. Nach MULLIKEN ⁴²⁾ und DEWAR ⁴³⁾ werden folgende durch die Verdrillung bedingte Parameter verwendet:

Für die Verdrillungswinkel φ der Phenylsubstituenten in 2- und 6-Stellung zur Nitrogruppe:

$$\beta_{CC}(\varphi_{2,6}) = \beta_{CC} \cos \varphi_{2,6}$$

Für den Verdrillungswinkel φ des Phenylsubstituenten in 4-Stellung zur Nitrogruppe:

$$\beta_{CC}(\varphi_4) = \beta_{CC} \cos \varphi_4$$

Für den Verdrillungswinkel φ der Nitrogruppe:

$$\beta_{CN}(\varphi_{NO_2}) = \beta_{CN} \cos \varphi_{NO_2}$$

Da die Kopplungskonstanten der Protonen der Phenylsubstituenten dem ESR-Spektrum des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals wegen der unzureichenden Auflösung der Hyperfeinstruktur nicht entnommen werden können, werden die Parameter $\beta_{CC}(\varphi_{2,6})$ und $\beta_{CC}(\varphi_4)$ nacheinander durch Anpassung an die einfacheren Systeme des 2-Phenyl- und des 4-Phenylnitrobenzol-Anionradikals festgelegt.

Bei der Berechnung der Spindichtevertellung des 2-Phenylnitrobenzol-Anionradikals wird $\beta_{CC}(\varphi_2)$ an die nach McConnell mit

$Q^{CH} = -27$ Gauss nach Gleichung (VII) aus den Protonen-Kopplungskonstanten der H-Atome des Phenylsubstituenten berechneten Spindichten angepaßt. $\beta_{CC}(\varphi_2)$ wird in Schritten von 0,1 im Intervall 0,8 bis 0,4 variiert; die beste Übereinstimmung ergibt sich mit $\beta_{CC}(\varphi_2) = 0,5$. Für $\beta_{CC}(\varphi_4) = 0,75$ wird bei dem Anionradikal des 4-Phenyl-nitrobenzols die beste Übereinstimmung der nach McLachlan berechneten Spindichten mit den aus den Kopplungskonstanten der Phenylprotonen nach McConnell ermittelten erreicht. Eine genauere Anpassung der Parameter $\beta_{CC}(\varphi_2)$ und $\beta_{CC}(\varphi_4)$ wäre möglich, wenn es gelänge, die Hyperfeinstruktur der Protonen der Phenylsubstituenten in den ESR-Spektren der Anionradikale aufzulösen.

Zur Berechnung der Spindichteverteilung des 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol-Anionradikals werden die ermittelten Parameter $\beta_{CC}(\varphi_2) = \beta_{CC}(\varphi_6)$ und $\beta_{CC}(\varphi_4)$ verwendet und konstant gehalten.

Der Parameter $\beta_{CN}(\varphi_{NO_2})$ wurde zunächst an das 2.6-Diphenyl-nitrobenzol-Anionradikal angepaßt ($\beta_{CN}(\varphi_{NO_2}) = 0,43$). Sodann wurde die Spindichteverteilung des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals unter Verwendung des so gewonnenen Parameters nach McLachlan errechnet. Mit Hilfe dieser Spindichten wurde nach Gleichung (XX) (s.S.46) die Stickstoff-Kopplungskonstante berechnet ($a_{N,ber.} = +16$ Gauss) und mit der experimentell ermittelten ($a_{N,exp.} = 13,1$ Gauss) verglichen. Die beträchtliche Abweichung der berechneten Kopplungskonstanten von der experimentell ermittelten spricht dafür, daß der Phenylsubstituent in 4-Stellung im Anionradikal des 2.4.6-Triphenylnitrobenzols

neben dem mesomeren Effekt einen sterischen Einfluß auf den Verdrillungswinkel der Nitrogruppe ausübt.

Für $\beta_{\text{CN}}(\varphi_{\text{NO}_2})$ müssen also für die Anionradikale des 2.6-Diphenylnitrobenzols und des 2.4.6-Triphenylnitrobenzols unterschiedliche Werte verwendet werden.

$\beta_{\text{CN}}(\varphi_{\text{NO}_2})$ wird deshalb der dem ESR-Spektrum des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals entnommenen Stickstoff-Kopplungskonstanten angepaßt. Diese ist über die folgende Beziehung mit den Spindichten an den Sauerstoffatomen und an dem Stickstoffatom der Nitrogruppe, sowie mit der Spindichte an dem die Nitrogruppe tragenden Kohlenstoffatom verknüpft ⁵⁰⁾⁵¹⁾:

$$a_{\text{N}} = (S_{\text{N}} + Q_{\text{NC}} + 2Q_{\text{NO}}) \mathcal{S}_{\text{N}} + Q_{\text{CN}} \mathcal{S}_{\text{C}}^1 + 2Q_{\text{ON}} \mathcal{S}_{\text{O}} \quad (\text{XX})$$

Da Q_{CN} sehr klein ist, kann das Glied $Q_{\text{CN}} \mathcal{S}_{\text{C}}^1$ in dieser Gleichung vernachlässigt werden ⁵⁰⁾⁵¹⁾⁵⁴⁾. Für die übrigen Parameter sind in der Literatur ⁵⁰⁾⁵¹⁾⁵⁴⁾ Werte angegeben, die auf die h- und k-Werte von RIEGER und FRAENKEL ⁵⁴⁾ bezogen sind. Für die von uns verwendeten h- und k-Werte von R.D.ALLENDOERFER und P.H.RIEGER ⁵³⁾ sind diese Parameter noch nicht errechnet worden. Für die Stickstoff-Kopplungskonstanten des 2- und 4-Phenyl- sowie des 2.6-Diphenylnitrobenzol-Anionradikals ergibt sich unter Verwendung der berechneten Spindichten für die entsprechenden Radikale nach der Gleichung (XX) mit den Werten:

$$\begin{aligned} S_{\text{N}} + Q_{\text{NC}} + 2Q_{\text{NO}} &= 84 \\ 2Q_{\text{ON}} &=-71 \end{aligned}$$

die beste Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Stickstoff-Kopplungskonstanten ³⁸⁾.

Die in Tabelle 6 angegebene Spindichtevertelung des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals wird mit $\beta_{\text{CN}}(\gamma_{\text{NO}_2}) = 0,6$ erhalten. Mit diesen Spindichten wird die Stickstoff-Kopplungskonstante nach Gleichung (XX) zu

$$a_{\text{N,ber.}} = 13,35 \text{ Gauss}$$

berechnet. Experimentell wurde sie zu $a_{\text{N,exp.}} = 13,1 \text{ Gauss}$ ermittelt.

Tabelle 6: Berechnete Spindichtevertelung des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals

Position	Spindichte
Nitrogruppe	
N	0,3280
O	0,2013
Zentraler Ring	
C ¹	0,0374
C ^{2,6}	0,0523
C ^{3,5}	-0,0127
C ⁴	0,0793
4-Phenyl	
Verknüpfung	0,0019
ortho	0,0168
meta	-0,0055
para	0,0213
2.6-Phenyle	
Verknüpfung	0,0006
ortho	0,0050
meta	-0,0017
para	0,0065

Als Kontrolle der berechneten Spindichten wird die experimentell zu bestimmende ^{13}C -Kopplungskonstante des $[1-^{13}\text{C}]\text{-2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals}$ mit der nach Karplus und Fraenkel zu berechnenden verglichen.

2.3. Die ^{13}C -Kopplungskonstante des $[1-^{13}\text{C}]\text{-2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals}$

Durch Kondensation von 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat mit ^{13}C -markiertem Nitromethan erhielt A.BERNDT ⁶⁾⁷⁾ $[1-^{13}\text{C}]\text{-2.4.6-Triphenylnitrobenzol}$. Eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung der Substanz wurde in Acetonitril unter Zusatz von Tetra(n-propyl)-ammoniumperchlorat (10^{-1} Mol/Liter) als Leitsalz nach der "intra muros-Technik" ESR-spektroskopisch vermessen. Da sich der Isotopengehalt auf nur 55 At.-% beläuft, stellt das in Abb.17 gezeigte ESR-Spektrum eine Überlagerung der Spektren des $[1-^{13}\text{C}]\text{-2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals}$ und des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals (Abb.14) dar.

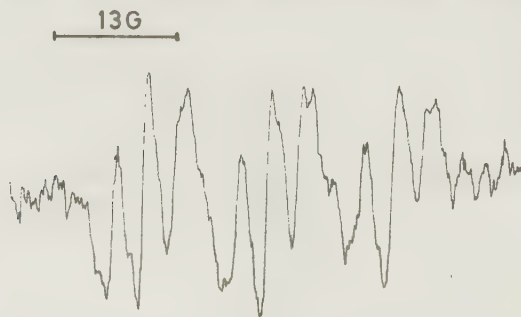


Abb.17: ESR-Spektrum des $[1-^{13}\text{C}]\text{-2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals}$ in Acetonitril bei 25°C

Die ^{13}C -Kopplungskonstante kann eindeutig dem ESR-Spektrum entnommen werden.

$$a_{^{13}\text{C}} = 6,3 \text{ Gauss}$$

Unter Verwendung der nach McLachlan berechneten Spindichten kann die ^{13}C -Kopplungskonstante nach der Beziehung von Karplus und Fraenkel berechnet werden.

$$a_{^{13}\text{C}} = (S_{\text{C}} + \sum Q_{ij}) \rho_i + \sum Q_{ji} \rho_j \quad (\text{VIII})$$

Die Sigma-Pi-Parameter Q_{ij} und Q_{ji} für C-C-Bindungen sind auf Seite 9 angegeben worden. Sie betragen für C-N-Bindungen⁵⁵⁾:

$$Q_{ij}: Q_{^{13}\text{C}-\text{N}} = -2 \pm 2 \text{ Gauss}$$

$$Q_{ji}: Q_{\text{N}-^{13}\text{C}} = -20,5 \pm 4 \text{ Gauss}$$

Mit diesen Werten berechnet sich die ^{13}C -Kopplungskonstante des $[1-^{13}\text{C}]\text{-2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals}$ zu

$$a_{^{13}\text{C}, \text{ber.}} = 7,65 \pm 1,35 \text{ Gauss}$$

Die Übereinstimmung der berechneten Kopplungskonstanten mit der die experimentell ermittelt wurde, kann als gut bezeichnet werden und spricht für die Brauchbarkeit der gewonnenen Spindichteverteilung.

2.4. Anwendbarkeit der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter für C-C-Bindungen

Bei der Berechnung der ^{13}C -Kopplungskonstanten des $2[1'-^{13}\text{C}]\text{Phenyl-p-benzosemichinons}$ (12) nach der Beziehung von Karplus und Fraenkel wurde unter Verwendung der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter

für aromatische C-C-Bindungen auf die C-C-Einfachbindung zwischen Semichinon-Ring und Phenylsubstituent ein mit der experimentell ermittelten ^{13}C -Kopplungskonstanten gut übereinstimmender Wert erhalten. Ob die besagten Parameter allgemein auf längere als in aromatischen Systemen vorliegende C-C-Bindungen angewendet werden dürfen, soll der Vergleich der berechneten und der experimentell zu ermittelnden ^{13}C -Kopplungskonstanten des $[2-^{13}\text{C}]$ - und des $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals zeigen. Dazu werden die bei der Synthese ^{13}C -markierter 2.4.6-Triphenylphenoxye als Zwischenprodukte anfallenden ^{13}C -markierten 2.4.6-Triphenylnitrobenzole elektrolytisch zu den entsprechenden Anionradikalen reduziert und ESR-spektroskopisch vermessen.

2.4.1. ^{13}C -Kopplungskonstante des $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzolanionradikals

Bei der Darstellung des $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxye wird das $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzol (1) als Zwischenprodukt (s.S.11) erhalten. Eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung desselben in Acetonitril wurde zum Radikal reduziert. Das ESR-Spektrum gibt Abb.18 wieder.

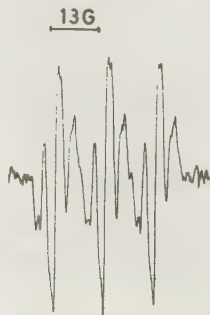


Abb.18: ESR-Spektrum des $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzolanionradikals in Acetonitril bei 25°C

Dem ESR-Spektrum wird die ^{13}C -Kopplungskonstante

$$a_{^{13}\text{C}} = 6,5 \text{ Gauss}$$

entnommen.

Die Berechnung dieser Kopplungskonstante erfolgt mit Hilfe der nach dem SCF-Verfahren nach McLachlan erhaltenen Spindichten des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals (entnommen aus Tabelle 6) und unter Verwendung der Parameter Q_{ij} und Q_{ji} für aromatische C-C-Bindungen (s.S.).

$$a_{^{13}\text{C}} = (S_{\text{C}} + 3Q_{^{13}\text{C}-\text{C}}) \rho_{\text{C}}^2 + Q_{\text{C}-^{13}\text{C}} \rho_{\text{C}}^3 + Q_{\text{C}-^{13}\text{C}} \rho_{\text{C}}^1 + Q_{\text{C}-^{13}\text{C}} \rho_{\text{C}}^{2,1'}$$

$$a_{^{13}\text{C}} = (-12,7 + 43,2) \rho_{\text{C}}^2 + (-13,9) \rho_{\text{C}}^3 + (-13,9) \rho_{\text{C}}^1 + (-13,9) \rho_{\text{C}}^{2,1'}$$

$$a_{^{13}\text{C}} = 1,25 \text{ Gauss}$$

Der große Unterschied zwischen der experimentell ermittelten und der berechneten ^{13}C -Kopplungskonstanten des $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals kann nicht ausschließlich auf die Anwendung der C-C-Sigma-Pi-Parameter für aromatische C-C-Bindungen auf die Verknüpfung zwischen dem Nitrobenzolkern und dem Phenylsubstituenten zurückgeführt werden. Selbst bei einer größeren Veränderung dieser Parameter wird keine Übereinstimmung der berechneten Kopplungskonstanten mit der experimentell ermittelten erzielt. Es muß also angenommen werden, daß die nach McLachlan erhaltene Spindichteverteilung an den C-Atomen 1, 2 und 2,1' nicht der tatsächlichen entspricht. Eine bessere Anpassung der in die Näherungsrechnung von McLachlan eingehenden Parameter war wegen der unzureichenden Auflösung des ESR-Spektrums des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals nicht möglich.

2.4.2. ^{13}C -Kopplungskonstante des $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenyl-
nitrobenzol-Anionradikals

Das $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzol (5) wird bei der Synthese des $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxyls (s.S.13) als Zwischenprodukt erhalten. Die Reduktion zum Anionradikal und die Aufnahme des ESR-Spektrums werden in der gleichen Weise durchgeführt wie bei dem $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzol. Das ESR-Spektrum des Anionradikals wird in Abb.19 wiedergegeben. Die ^{13}C -Kopplungskonstante ist dem Spektrum eindeutig zu entnehmen, obgleich aufgrund eines Isotopengehaltes von nur 55 At.-% ^{13}C das ESR-Spektrum des $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals von dem des unmarkierten Anionradikals überlagert wird.

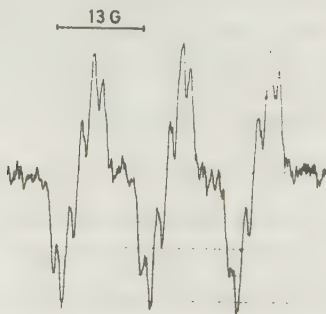


Abb.19: ESR-Spektrum des $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals in Acetonitril bei 25°C.

Die ^{13}C -Kopplungskonstante wird zu

$$a_{^{13}\text{C}} = 3,5 \text{ Gauss}$$

abgelesen.

Die Berechnung der ^{13}C -Kopplungskonstanten nach der Beziehung von Karplus und Fraenkel erfolgt unter Verwendung der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter für aromatische C-C-Bindungen auf alle C-C-Bindungen, also auch auf die Verknüpfungsbindung zwischen C-Atome4 und dem Phenylsubstituent.

$$a_{^{13}\text{C}} = (S_{\text{C}} + 3Q_{^{13}\text{C}-\text{C}}) \rho_{\text{C}}^4 + Q_{\text{C}-^{13}\text{C}} \rho_{\text{C}}^3 + Q_{\text{C}-^{13}\text{C}} \rho_{\text{C}}^5$$

$$Q_{\text{C}-^{13}\text{C}} \rho_{\text{C}}^{4,1'}$$

$$a_{^{13}\text{C}} = 30,5 \rho_{\text{C}}^4 + (-13,9) \rho_{\text{C}}^3 + (-13,9) \rho_{\text{C}}^5 + (-13,9) \rho_{\text{C}}^{4,1'}$$

$$a_{^{13}\text{C}} = +2,75$$

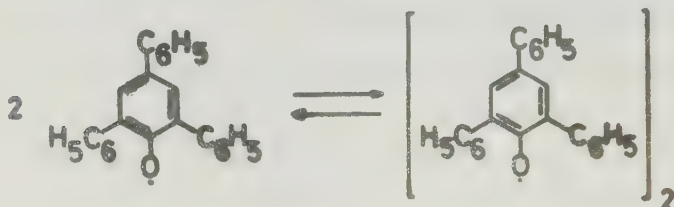
Die Übereinstimmung der experimentell ermittelten mit der nach Karplus und Fraenkel berechneten ^{13}C -Kopplungskonstanten kann als einigermaßen befriedigend bezeichnet werden.

Da - wie oben beschrieben - bei der Untersuchung der ^{13}C -Kopplungskonstanten des $[2-^{13}\text{C}]\text{-2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anion-radikals}$ eine wesentlich größere Diskrepanz auftrat ($a_{^{13}\text{C},\text{exp.}} = 6,5 \text{ Gauss}$; $a_{^{13}\text{C},\text{ber.}} = 1,25 \text{ Gauss}$), ist eine definitive

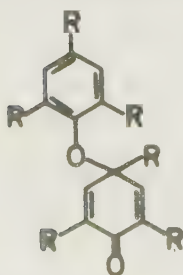
Aussage über die Anwendbarkeit der diskutierten ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter auf C-C-Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgrund dieser Untersuchung nicht möglich.

IV. Konstitution des dimeren 2.4.6-Triphenylphenoxyls

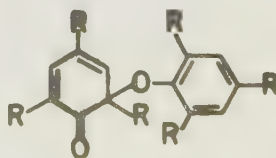
2.4.6-TriphenylphenoxyI steht in Lösung mit einem Dimeren im Gleichgewicht, das in Form farbloser Kristalle isoliert werden kann ¹⁾²⁾.



Aufgrund von IR-spektroskopischen Untersuchungen am Dimeren des ¹⁸O-2.4.6-TriphenylphenoxyIs war es möglich, für das Radikaldimere die Chinolätherstruktur zu sichern ¹²⁾. Die Verschiebung der IR-Banden des an C-Atom 1 ¹³C-markierten Dimeren ⁶⁾²²⁾ bestätigte diese Struktur. Eine Entscheidung zwischen ortho- oder para-Chinol-Struktur war zunächst nicht möglich. Für das Dimere des 2.4.6-Triphenyl-3-bromphenoxyIs konnte röntgenstrukturanalytisch die para-Chinolätherstruktur gesichert werden. ⁵⁶⁾, die in Analogie auch für das Dimere des 2.4.6-TriphenylphenoxyIs angenommen wurde ⁶⁾.



para -



ortho-Chinoläther

Eine sichere Entscheidung zwischen ortho- und para-Chinol-ätherstruktur wird mit Hilfe von IR-Messungen am $[2-^{13}\text{C}]$ - und am $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxy-Dimeren möglich. In Abb.20 werden die IR-Spektren dieser zwei Substanzen gezeigt.

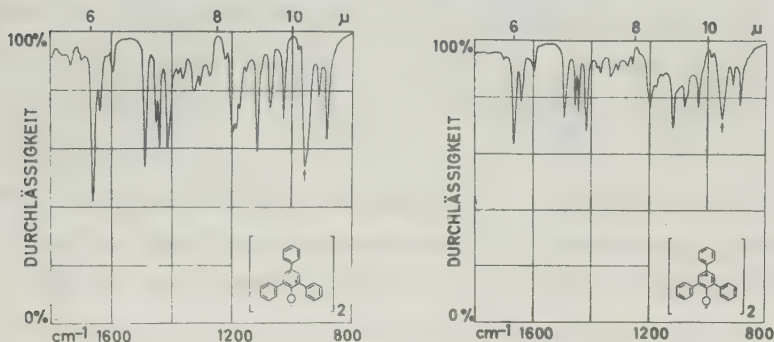


Abb.20: IR-Spektren der Radikaldimeren des $[2-^{13}\text{C}]$ - und des $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxy (in CCl_4).

Das IR-Spektrum des Dimeren des $[2-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxy unterscheidet sich nicht von dem des unmarkierten Radikaldimeren. Im IR-Spektrum des $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxy-Dimeren ist die C-O -Bande bei 958 cm^{-1} nach längeren Wellen (948 cm^{-1}) verschoben, d.h. die Ätherbindung ist an das ^{13}C -Atom in 4-Stellung geknüpft, was als Beweis für die para-Chinolätherstruktur gewertet werden kann.

Nach der Formel für den harmonischen Oszillator kann die Verschiebung, die durch Isotopenmarkierung im IR-Bereich hervorgerufen wird, vorausberechnet werden. Bei dieser Berechnung wird vorausgesetzt, daß es sich um eine reine Gruppenfrequenz handelt.

Für den harmonischen Oszillator gilt

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{XXI})$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{XXII})$$

$$\frac{\bar{\nu}(13)}{\bar{\nu}(12)} = \sqrt{\frac{\mu(12)}{\mu(13)}} \quad (\text{XXIII})$$

$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, Wellenzahl; c = Lichtgeschwindigkeit; k = Kraftkonstante der betrachteten Bindung; μ = reduzierte Masse der an der Bindung beteiligten Atome. Wenn k als unabhängig von der Art der Isotopen angenommen wird, ist Gleichung (XXIII) berechtigt.

Für $\text{C-O} = 958 \text{ cm}^{-1}$ berechnet sich für $\text{C-O} - \text{C}^{13}\text{O} - \text{C}^{13}\text{O}$ die Wellenzahl zu 937 cm^{-1} ; gefunden wird für $\text{C-O} - \text{C}^{13}\text{O} - \text{C}^{13}\text{O}$ die Wellenzahl 948 cm^{-1} . Die Verschiebung um nur 10 cm^{-1} besagt, daß die Bande nicht von einer einfachen Gruppenfrequenz herrührt. Das zeigte sich auch bei den Untersuchungen am $[\text{C}^{18}\text{O}]_2$ -2.4.6-Triphenylphenoxyl-Dimeren. Die besagte IR-Bande $\text{C-O} - \text{C}^{18}\text{O} - \text{C}^{18}\text{O}$ bei 958 cm^{-1} wurde durch Einführen des C^{18}O -Isotops nur um 2 cm^{-1} verschoben¹²⁾. Nach der Gleichung für den harmonischen Oszillator (XXIII) wird eine Verschiebung von 958 cm^{-1} auf 935 cm^{-1} erwartet.

V. Zusammenfassung

Das $[2-^{13}\text{C}]$ -, $[4-^{13}\text{C}]$ - und das $[4,1'-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxy wurde vom $[^{13}\text{C}]$ Kohlendioxid ausgehend hergestellt. Diese Substanzen wurden ESR-spektroskopisch vermessen und ihre ^{13}C -Kopplungskonstanten ermittelt. Mit diesen und der bereits bekannten ^{17}O -Kopplungskonstanten und den ^{13}C -Kopplungskonstanten des $[1-^{13}\text{C}]$ - und des $[3-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxy wurde nach der Beziehung von Karplus und Fraenkel die Spindichtevertellung des 2.4.6-Triphenylphenoxy berechnet. Diese, aus experimentellen Daten gewonnene Spindichtevertellung erfüllt die Bedingung, daß die Summe aller Spindichten $\sum S = 1$ sein muß, nicht. Sie weicht um 10% von dieser Bedingung ab. Als mögliche Fehlerquelle wurden die ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter, die für C-C-Bindungen in aromatischen Systemen ermittelt worden sind, von mir aber auch für die Verknüpfungsbindung zwischen dem Phenoxyring und den Phenylsubstituenten verwendet wurden, untersucht. Dazu wurde zunächst die Spindichtevertellung des Phenyl-p-benzosemichinons nach dem Näherungsverfahren von McLachlan berechnet. Das $2[1'-^{13}\text{C}]$ -Phenyl-p-benzosemichinon wurde hergestellt und die ^{13}C -Kopplungskonstante ESR-spektroskopisch ermittelt. Dieser Kopplungskonstanten wurde die unter Anwendung der besagten C-C-Sigma-Pi-Parameter auf die Verknüpfungsbindung zwischen Semichinonring und Phenylsubstituent berechnete ^{13}C -Kopplungskonstante gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung der

experimentellen mit der berechneten ^{13}C -Kopplungskonstanten spricht für die Anwendbarkeit der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter auch auf längere C-C-Bindungen als die in aromatischen Systemen.

Zur weiteren Untersuchung dieser Parameter wurde die Spindichtevertellung des 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals nach dem Näherungsverfahren von McLachlan berechnet.

Als Kontrolle für die Brauchbarkeit der so gewonnenen Spindichten wurde die Übereinstimmung der berechneten ^{13}C -Kopplungskonstanten des $[1-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals mit dem experimentell ermittelten Wert angesehen.

Die ^{13}C -Kopplungskonstanten des $[2-^{13}\text{C}]$ - und des $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikals wurden ESR-spektroskopisch ermittelt. Eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen und den nach Karplus und Fraenkel errechneten Werten ergab sich nur bei dem in 4-Stellung ^{13}C -markierten Anionradikal, nicht aber bei dem in 2-Stellung markierten.

Nach dem Ergebnis dieser Untersuchungen kann keine Aussage über die Anwendbarkeit der ^{13}C -Sigma-Pi-Parameter auf C-C-Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen gemacht werden.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen am 2.4.6-Triphenylnitrobenzol-Anionradikal wurden einige verschieden arylierte Nitrobenzol-Anionradikale ESR-spektroskopisch vermessen.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen an den Dimeren des $[2-^{13}\text{C}]$ - und des $[4-^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxyls ermöglichten den Beweis der para-Chinolätherstruktur für das Radikaldimere des 2.4.6-Triphenylphenoxyls.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

Schmelzpunkte

wurden mit dem Heizmikroskop RCH der Firma C.Reichert, Wien, bestimmt.

Der Isotopengehalt der markierten Substanzen wurde massenspektroskopisch mit dem Gerät Atlas CH-4 ermittelt.

IR-Spektren

wurden mit dem Spektrographen Perkin Elmer 421 aufgenommen.

ESR-Spektren

wurden mit dem Gerät Varian V 4501/A aufgenommen.

Herrn Dr. F.Bär danke ich für die ESR-spektroskopischen Messungen an den Triphenylphenoxylen, Herrn Dr. A.Berndt für die mir erwiesene Unterstützung beim Vermessen der Anionradikale.

1) [7- ^{13}C] Benzoessäure

Aus 0,74 g (30,4 mGrammatom) Magnesium und 5,2 g (33,7 mMol) Brombenzol werden in 45 ml Äther 30 mMol Phenylmagnesiumbromid hergestellt. Der Gehalt der Grignard-Lösung wird durch Titration bestimmt. Während der Darstellung des Grignard-Reagenzes wird die in Abb.21 wiedergegebene Apparatur zur Grignard-Carboxylierung auf Dichtigkeit geprüft.

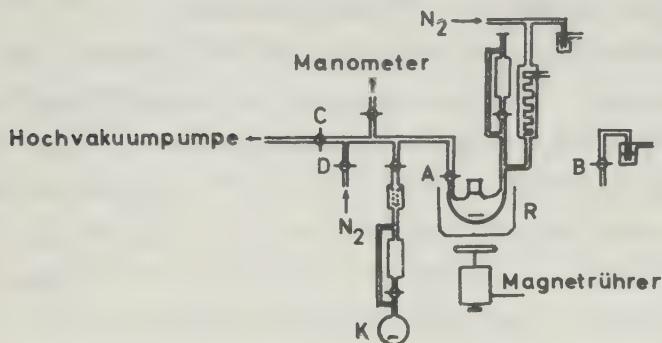


Abb.21: Apparatur zur Grignard-Carboxylierung

Bei geschlossenem Hahn A wird geprüft, ob der Kohlendioxid-Generator, dessen Tropftrichter mit 18-20 ml konz. Schwefelsäure gefüllt ist, einen Druck von 10^{-3} Torr konstant hält. Wenn das der Fall ist, wird das Kölbchen K mit 5 g (25,3 mMol) $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ beschickt und die Apparatur unter Öffnen der Hähne A und D mit Stickstoff gespült.

Nun werden der Tropftrichter und der Rückflußkühler des Reaktionskolbens R, die bei der Darstellung des Phenylmagnesiumbromids notwendig waren, entfernt und durch die Stickstoff-

überleitung mit Hahn B ersetzt. Nachdem die Hähne B, C und D geschlossen worden sind, wird der Reaktionskolben R mit flüssigem Stickstoff auf -190°C abgekühlt. Nun wird durch Öffnen des Hahnes C an die Hochvakuumpumpe angeschlossen und der Druck in der Apparatur auf 10^{-3} bis 10^{-4} Torr herabgesetzt. Damit der in der Grignard-Lösung eingefrorene Stickstoff entweichen kann, wird nach Schließen des Hahnes C auf -20°C erwärmt. Nachdem erneut die Reaktionslösung auf -190°C abgekühlt worden ist, wird wieder auf 10^{-3} Torr evakuiert.

Es wird jetzt bei geschlossenem Hahn C auf -20°C erwärmt und der $^{13}\text{CO}_2$ -Generator durch Zutropfen von konz. Schwefelsäure zu dem in Kölbchen K befindlichen $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ angestellt. Die Reaktion wird bei einem Druck von ca. 50 Torr bei -20°C unter Rühren mit einem Magnetrührer durchgeführt. Die Umsetzung nimmt bei den genannten Bedingungen ca. 2 Stunden in Anspruch. Die letzten Reste Kohlendioxid werden durch Erwärmen des Kölbchens K entwickelt. Wenn der Druck in der Apparatur nahezu auf den Ausgangsdruck gefallen ist, wird der Reaktionskolben mit flüssigem Stickstoff abgekühlt, um das in der Apparatur verbliebene $^{13}\text{CO}_2$ in R zur Kondensation zu bringen. Jetzt soll das Manometer einen Druck von 10^{-3} Torr zeigen. Nun wird Hahn A geschlossen und die Reaktionsmischung wieder auf -20°C erwärmt. Nachdem noch 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt worden ist, wird die Apparatur mit Stickstoff gespült und die Reaktionsmischung mit 2n Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Phase wird abgetrennt. Es wird noch zweimal mit je 10 ml Äther ausgeschüttelt. Aus der Äther-Phase wird dann die Benzoesäure in

Form ihres Natriumsalzes mit 30 ml 2n Natronlauge extrahiert. Aus der wäßrigen Salz-Lösung fällt man die Benzoesäure mit konz. Salzsäure aus. Die Kristalle schmelzen bei 120-121°C. (Lit.: 122°C). Ausbeute: 2,9 g, entsprechend 92% d.Th. (bez. auf $^{13}\text{CO}_2$)

2) $[7-^{13}\text{C}]$ Acetophenon

Aus 1,4 g (11,5 mMol) $[7-^{13}\text{C}]$ Benzoesäure und Thionylchlorid werden 1,4 g (10 mMol) $[7-^{13}\text{C}]$ Benzoylchlorid (90%) gewonnen, das mit Dimethylcadmium in Benzol zu $[7-^{13}\text{C}]$ Acetophenon umgesetzt wird.

Das Dimethylcadmium wird aus Methylmagnesiumbromid hergestellt. Dazu wird aus 0,5 g (0,02 Grammatom) Magnesium in 15 ml Äther unter Zusatz von Jod und Einleiten von Methylbromid das Grignard-Reagenz hergestellt. Das Einleitungsrohr muß eine weite Öffnung haben um ein Verstopfen durch entstehendes Magnesiumbromid zu verhindern. Wenn das Magnesium restlos umgesetzt worden ist, werden unter Eiskühlung 2 g CdCl_2 hinzugefügt. Nun wird 1,5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Ist mit dem Gilman-Test kein Methylmagnesiumbromid mehr nachzuweisen, wird der Äther rasch auf dem Wasserbad abdestilliert. Nun werden 10 ml Benzol hinzugefügt. Nachdem 5 ml desselben abdestilliert worden sind, werden weitere 15 ml Benzol zugesetzt. Es wird zum Sieden erhitzt und dann ohne weiteres Erwärmen mit 1,4 g (10 mMol) $[7-^{13}\text{C}]$ -Acetophenon umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird dann 1,5 Stdn. bei 50°C gerührt. Dann ist die Reaktion abgeschlossen und es

kann aufgearbeitet werden. Unter Eiskühlung wird mit 20 ml 2n Schwefelsäure hydrolysiert. Die Benzolphase wird abgetrennt und mit Wasser, 1n Natriumcarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Das Benzol wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Acetophenon bei vermindertem Druck destilliert (Sdp.₁₄ 81°C).

Ausbeute: 0,8 g, entsprechend 67% d.Th. (bez. auf 7-¹³C Benzoylchlorid).

3) [1-¹³C]-1.3.5-Triphenyl-pentadion-(1.5)

In 0,8 g (6,7 mMol) [7-¹³C] Acetophenon und 0,75 ml Methanol werden 1,4 g (6,7 mMol) Benzalacetophenon heiß gelöst. Man läßt 3 ml 10-proz. Natriummethylat-Lösung zutropfen, erhitzt unter Rühren 10 Minuten rückfließend und läßt dann erkalten. Der anfallende Kristallbrei wird mit 2 ml Methanol/Eisessig verrieben und abgesaugt: 1,75 g Rohdiketon.

4) [2-¹³C]-2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat

Die 1,75 g (5,3 mMol) [1-¹³C]-1.3.5-Triphenyl-pentandion-(1.5) werden als Rohprodukt in Eisessig mit einem 5-proz. Überschuß an Triphenylcarbonium-fluoroborat zum Pyryliumsalz oxydiert. Die Reaktion wird in der Siedehitztedurchgeführt. Beim Erkalten fällt bereits das Pyryliumsalz aus. Um die Fällung zu vervollständigen wird mit Äther versetzt. Es wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Das Pyryliumsalz schmilzt bei 210-213°C-Ausbeute: 1,65 g, entsprechend 80% d.Th.

5) [2-¹³C]-2.4.6-Triphenylnitrobenzol (1)

Zu einer Suspension von 1,65 g (4,2 mMol) [2-¹³C]-2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat und 1,0 g (16,8 mMol) Nitromethan in 10 ml absol. Äthanol werden 1,7 g (17 mMol) Triäthylamin gefügt. Nach wenigen Minuten Schütteln erhält man eine rot-braune Lösung, die 3,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt wird. Die Reaktionsmischung wird in Benzol aufgenommen, mit 2n Schwefelsäure sowie Wasser gewaschen, getrocknet und über Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St.I) filtriert. Das schwach gelbliche Filtrat wird eingedampft. Die anfallenden Kristalle werden einmal aus Eisessig umkristallisiert, Schmp. 142-143°C. Ausbeute: 0,92 g, entsprechend 63% d.Th.

6) [2-¹³C]-2.4.6-Triphenyl-phenol (2)

Die Überführung des [2-¹³C]-2.4.6-Triphenylnitrobenzols in das Phenol wird völlig analog der von A.BERNDT ⁶⁾ angegebenen Arbeitsvorschrift ausgeführt. Aus 421 mg (1,2mMol) [2-¹³C]-Triphenylnitrobenzol werden 137,5 mg, entsprechend 35% d.Th., [2-¹³C]- 2.4.6-Triphenylphenol erhalten.

7) [7-¹³C]Benzylalkohol

Eine Lösung aus 0,9 g (ca. 23 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in 35 ml Äther gibt man in einen mit Tropftrichter, Rückflußkühler und KPG-Rührer versehenen 250 ml-Dreihalskolben. 2,2 g (18 mMol) [7-¹³C]Benzoessäure werden in 30 ml Äther gelöst. Diese Lösung wird der Lithiumaluminiumhydrid-Lösung tropfenweise so zugeführt, daß die Reaktionsmischung fortwährend siedet.

Nachdem noch 15 Minuten gerührt worden ist, ist die Reduktion beendet. Nun wird unter Rühren abgekühlt und schließlich das überschüssige Hydrid mit Wasser hydrolysiert. Die ausgefallenen Hydroxyde werden mit 2n Schwefelsäure unter Eiskühlung gelöst. Die Ätherphase wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen worden ist, wird bei vermindertem Druck destilliert, Sdp.₁₂ 91°C. Ausbeute: 1,75 g, entsprechend 90% d.Th.

8) [7-¹³C]Benzaldehyd

1,75 g [7-¹³C]Benzylalkohol (16,1 mMol) werden in 25 ml trockenem, frisch destilliertem Pyridin gelöst. Es werden 7,18 g (16,1 mMol) Blei(IV)-acetat hinzugefügt. Um das Blei(IV)-acetat restlos aufzulösen, werden noch 20 ml Pyridin zugesetzt. Es wird bei Zimmertemperatur gerührt, bis die Farbe der Reaktionsmischung von dunkelrot nach hellgelb umschlägt. Nach Beendigung des Oxydationsprozesses wird mit Wasser versetzt und dann mit Benzol mehrfach extrahiert. Die vereinigten Benzol-extrakte werden mit Wasser und verd. Salzsäure gewaschen, durch geglühtes Natriumsulfat filtriert und schließlich bei vermindertem Druck destilliert (Sdp.₁₂ 64-65°C). Ausbeute: 1,1 g, entsprechend 65% d.Th.

9) [β-¹³C]Benzalacetophenon

1,1 g (10,4 mMol) [7-¹³C]Benzaldehyd und 1,25 g (10,4 mMol) Acetophenon werden in ein mit einem Rührer versehenes Kölbchen gegeben. Unter Rühren und Eiskühlung werden 0,6 ml frisch bereitete 10-proz. Natriummethylat-Lösung zugetropft. Es wird noch

eine Stunde gerührt. Im Eisschrank erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem festen Kuchen, Dieser wird zerkleinert und auf einer Nutsche mit wenig Wasser und anschließend mit Petroläther gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die gelbgrünen Kristalle des $[\beta\text{-}^{13}\text{C}]$ Benzalacetophenons bei 56-57°C.

Ausbeute: 1,95 g, entsprechend 93% d.Th.

10) $[4\text{-}^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenyl-phenol (6)

Über $[3\text{-}^{13}\text{C}]$ -1.3.5-Triphenyl-pentandion-(1.5), $[4\text{-}^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat (4), $[4\text{-}^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol (5) wird schließlich das $[4\text{-}^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenyl-phenol (6) erhalten (Eigenschaften und Ausbeuten wie oben). Der ^{13}C -Gehalt wurde massenspektroskopisch kontrolliert und für das $[4\text{-}^{13}\text{C}]$ -2.4.6-Triphenyl-phenol zu 55 At.-% ^{13}C ermittelt.

11) $[7\text{-}^{13}\text{C}]$ -p-Methoxybenzoesäure

Die Darstellung der $[7\text{-}^{13}\text{C}]$ -p-Methoxybenzoesäure wird in der bei der Synthese der $[7\text{-}^{13}\text{C}]$ Benzoessäure beschriebenen Apparatur durchgeführt.

Aus 0,74 g (30,4 mGrammatom) Magnesium und 6 g p-Methoxybrombenzol werden in 30 ml Äther/Benzol-Gemisch (1:1) 30 mMol p-Methoxyphenylmagnesiumbromid hergestellt. Das Grignard-Reagenz wird 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Sodann wird in der bei der Darstellung der $[7\text{-}^{13}\text{C}]$ Benzoessäure beschriebenen Weise mit 22,7 mMol $^{13}\text{CO}_2$, die aus 4,5 g $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ entwickelt werden, umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird auch

in der gleichen Weise aufgearbeitet. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmelzen die farblosen Kristalle bei 150-151°C (Lit.: 152°C).

Ausbeute: 2,8 g, entsprechend 81% d.Th.

12) [7-¹³C]-p-Methoxybenzoesäure-methylester

2,8 g [7-¹³C]-p-Methoxybenzoesäure werden in 25 ml Äther gelöst und mit einem Überschuß ätherischer Diazomethan-Lösung behandelt. Man rührt noch eine Stunde nach und zerstört dann das überschüssige Diazomethan mit Ameisensäure. Dann wird der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen und der im Rückstand befindliche Ester aus Äthanol umkristallisiert (Schmp. 47-48°C; Lit.: 48°C).

Ausbeute: 3,0 g, entsprechend 98% d.Th.

13) [1-¹³C]-1-(p-Methoxyphenyl)-cyclohexanol

Aus 12,5 g Pentamethyldibromid (54 mMol) und 2,7 g (0,11 Grammatom) Magnesium wird in 50 ml Äther eine Grignard-Lösung bereitet. Unter Rühren und Eiskühlung werden 3 g (18 mMol) in Äther gelöster [7-¹³C]-p-Methoxybenzoesäuremethylester hinzugefügt. Dann wird 12 Stunden bei Z.T. gerührt. Schließlich wird noch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Dann kühlt man mit Eis und zersetzt das Reaktionsgemisch mit 2n H₂SO₄. Nach mehrfacher Extraktion mit Äther werden die vereinigten Ätherextrakte mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, durch geglühtes Natriumsulfat filtriert und der Äther schließ-

lich am Rotationsverdampfer abgezogen. Bei der Destillation im Ölpumpenvakuum erhält man 1,8 g Öl, entsprechend 49% d.Th., vom Sdp._{0,2} 102-104°C.

14) [1-¹³C]-p-Methoxyphenylcyclohexen(1)

1,8 g [1-¹³C]-1-(p-Methoxyphenyl)-cyclohexanol werden in 80 ml Toluol gelöst und mit 300 mg wasserfreier Oxalsäure 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Oxalsäure abfiltriert und die Toluol-Lösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Es wird durch geglühtes Natriumsulfat filtriert, am Rotationsverdampfer eingeeengt und schließlich bei vermindertem Druck destilliert, Sdp.₁₄ 152-156°C.

Ausbeute: 1,5 g, entsprechend 91% d.Th.

15) [1-¹³C]-p-Methoxyphenylbenzol

Eine Schmelze aus 1,5 g [1-¹³C]-p-Methoxyphenylcyclohexen(1), 15 g Benzoesäure und 6,8 g Chloranil wird 8 Stunden in einem mit einem Rückflußkühler versehenen Kolben auf 145°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird in einem Äther/Benzol-Gemisch aufgenommen und mit 1 Liter 4-proz. Natronlauge gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und schließlich am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das braune erstarrende Öl sublimiert bei einem Druck von 12 Torr und einer Badtemperatur von ca. 100°C, wobei 1,05 g [1-¹³C]-p-Methoxyphenylbenzol gewonnen werden. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmilzt das Produkt bei 84-85°C.

Ausbeute: 1,0 g, entsprechend 68% d.Th.

16) $[1-^{13}\text{C}]$ -p-Hydroxyphenylbenzol

1 g $[1-^{13}\text{C}]$ -p-Methoxyphenylbenzol wird in 15 ml Methylenchlorid, das über basischem Aluminiumoxid getrocknet worden ist, gelöst. Bei -70°C werden 0,4 ml Bortribromid hinzugefügt. Unter Rühren wird die Temperatur 2 Stunden auf -70°C gehalten. Dann wird bei Z.T. 12 Stunden weitergerührt. Jetzt wird mit 10-proz. Natronlauge vorsichtig hydrolysiert. Nachdem mit verd. Salzsäure angesäuert worden ist, wird mit Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen, durch Natriumsulfat filtriert und schließlich am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Ausbeute an $[1-^{13}\text{C}]$ -p-Hydroxyphenylbenzol ist quantitativ. Das Reaktionsprodukt schmilzt bei $162-164^{\circ}\text{C}$ (Lit.: 165°C).

17) 4-([$1-^{13}\text{C}$]-Phenyl)-2.6-dijodphenol (7)

In einem 1L-Dreihalskolben werden 0,5 g (2,95 mmol) $[1-^{13}\text{C}]$ -p-Hydroxyphenylbenzol in 88 ml konz. Ammoniak unter Erwärmen gelöst. Es wird eine Temperatur von $10-15^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Sodann werden 1,5 g (5,9 mmol) Jod, die in 250 ml Kaliumjodidlösung aufgelöst worden sind, langsam zugetropft. Man achtet darauf, daß sich die Reaktionsmischung nicht braun färbt. Nachdem die Jodlösung zugetropft worden ist, wird der Reaktionskolben verdunkelt. Man läßt eine Stunde bei Z.T. stehen und filtriert dann unter Lichtausschluß.

Das so gewonnene noch Ammoniak-feuchte Ammoniumsalz wird in 200 ml eisgekühlter Schwefelsäure unter Lichtausschluß suspendiert. Nachdem 5 Minuten bei 0°C gerührt worden ist, wird das

freigesetzte 4-([1-¹³C]-Phenyl)-2.6-dijodphenol (7) unter Stickstoff und Lichtausschluß in einer Oxoniumsalzfritte abgesaugt. Es wird im Vakuum über Blaugel getrocknet und unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Ausbeute: 0,85 g Rohprodukt.

18) 4-([1-¹³C]-Phenyl)-2.6-diphenylphenol (8)

Eine Lösung von 250 mg (0,59 mmol) 4-([1-¹³C]-Phenyl)-2.6-dijodphenol (7) in 40 ml Benzol wird in der von A.BERNDT ⁶⁾ angegebenen Apparatur eine Woche lang bei 25°C bestrahlt. Sodann wird die benzolische Lösung mit einer Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen, um das ausgeschiedene Jod zu entfernen. Nachdem mit 2n Natronlauge und Wasser gewaschen worden ist, wird durch ge-
glühtes Natriumsulfat filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der braune Rückstand wird an einer ca. 30 cm langen Silikagelsäule (Durchmesser 3 cm) chromatographiert. Die braunen Verunreinigungen bleiben haften und 4-([1-¹³C]-Phenyl)-2.6-diphenylphenol wird rascher eluiert als die in der Reaktionsmischung verbliebenen jodhaltigen Produkte. Ihr Auftreten im Eluat kann leicht an der durch Oxydation mit alkalischer Hexacyanoferrat-(III)-Lösung bedingten Grünfärbung erkannt werden.

Die Ausbeute an ¹³C-markiertem Triphenylphenol wird durch Oxydation eines aliquoten Teiles des Eluates mit alkalischer Hexacyanoferrat-(III)-Lösung und Titration des so erzeugten Phenoxyls mit einer eingestellten Lösung von Hydrochinon in

Aceton ermittelt. Man bestimmt einen Phenolgehalt von 64,5 mg in dem Benzol-Eluat, was einer Ausbeute von 34% d.Th. entspricht.

Der Rest des Eluats wird eingedampft, getrocknet und zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle, die bei 148-149°C schmelzen und deren Massenspektrum einen ^{13}C -Gehalt von 55 At.-% bestätigen.

19) 4-([1- ^{13}C]-Phenyl)-2.6-dipentadeuterophenylphenol (9)

Wie in Versuch 18 beschrieben, werden 250 mg (0,59 mmol) 4-([1- ^{13}C]-Phenyl)-2.6-dijodphenol (7) in 40 ml Hexadeuterobenzol (ca. 99 At.-% Deuterium, Ciba) eine Woche lang bei 25°C bestrahlt. Nachdem das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat in D_2O reduziert worden ist, wird der größte Teil des Deuterobenzols durch Destillation bei wenig vermindertem Druck zurückgewonnen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie im vorhergehenden Versuch, die Ausbeute ist entsprechend.

Dem Massenspektrum ist für das Kohlenstoffatom $\text{C}_{4,1}$ ein ^{13}C -Gehalt von 55 At.-% und für die Wasserstoffatome der Phenylsubstituenten in 2- und 6-Stellung ein Deuteriumgehalt von ca. 99 At.-% zu entnehmen.

20) [7- ^{13}C]-o-Methoxybenzoesäure

Die Darstellung der [7- ^{13}C]-o-Methoxybenzoesäure wird in der bei der Darstellung von [7- ^{13}C]Benzoesäure angegebenen Apparatur ausgeführt.

Aus 0,74 g (30,4 mGrammatom) Magnesium und 5,8 g o-Methoxy-

brombenzol werden in 15 ml Äther 30 mMol o-Methoxyphenylmagnesiumbromid hergestellt. Das Grignard-Reagenz wird eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Sodann wird in der bei der Synthese der markierten Benzoesäure angegebenen Weise mit 22,7 mMol $^{13}\text{CO}_2$, die aus 4,5 g $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ entwickelt werden, umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt in der dort beschriebenen Weise.

Nachdem das Reaktionsprodukt einmal aus Wasser umkristallisiert worden ist, schmelzen die farblosen Kristalle bei 98-100°C (Lit.: 100-101°C).

Ausbeute: 1,8 g, entsprechend 52% d.Th.

21) $[7-^{13}\text{C}]$ -o-Methoxybenzoesäuremethylester

1,8 $[7-^{13}\text{C}]$ -o-Methoxybenzoesäure (11,8 mMol) werden in 50 ml Äther gelöst und mit einem Überschuß an ätherischer Diazomethan-Lösung verestert. Nachdem eine Stunde bei Z.T. gerührt worden ist, wird das überschüssige Diazomethan mit Ameisensäure vernichtet. Der Ester wird dann bei vermindertem Druck destilliert, Sdp.₁₃ 128°C.

Ausbeute: 1,9 g, entsprechend 97% d.Th.

22) $[1-^{13}\text{C}]$ -1-(o-Methoxyphenyl)-cyclohexanol

Aus 8,6 g (37 mMol) Pentamethyldibromid und 2,2 g (92 mMol ^{Mg}atom) wird in 40 ml eine Grignardlösung bereitet. Unter Rühren und Eiskühlung werden 1,9 g (12,5 mMol) in Äther gelöster $[7-^{13}\text{C}]$ -o-Methoxybenzoesäuremethylester hinzugetropft. Danach wird 12 Stunden bei Z.T. gerührt. Schließlich wird eine Stunde

am Rückfluß erhitzt. Dann wird mit Eis gekühlt und die Reaktionsmischung mit $2n$ H_2SO_4 zersetzt. Man extrahiert mehrfach mit Äther und wäscht die vereinigten Ätherextrakte mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Nachdem durch wasserfreies Natriumsulfat filtriert worden ist, wird am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das als Rückstand verbleibende Öl wird bei vermindertem Druck destilliert, Sdp._{0,02} $98^\circ C$.
Ausbeute: 1,65 g, entsprechend 64% d.Th.

23) $[1-^{13}C]$ -o-Methoxyphenyl-cyclohexen(1)

1,65 g $[1-^{13}C]$ -1-(o-Methoxyphenyl)-cyclohexanol werden in 70 ml Toluol gelöst und mit 250 mg wasserfreier Oxalsäure eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Oxalsäure abfiltriert und die Toluol-Lösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Es wird durch wasserfreies Natriumsulfat filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es wird bei vermindertem Druck destilliert, Sdp._{0,01} $65^\circ C$.
Ausbeute: 1,4 g, entsprechend 93% d.Th.

24) $[1-^{13}C]$ -o-Methoxyphenylbenzol

Eine Schmelze von 1,4 g $[1-^{13}C]$ -o-Methoxyphenyl-cyclohexen(1), 15 g Benzoesäure und 6,8 g Chloranil wird 8 Stunden in einem mit einem Rückflußkühler versehenen Kolben auf $145^\circ C$ erhitzt. Nach dem Erkalten wird in einem Äther/Benzol-Gemisch aufgenommen und mit 800 ml 4-proz. Natronlauge gewaschen. Es wird über Kaliumcarbonat getrocknet und schließlich am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das als Rückstand anfallende Öl wird bei vermindertem Druck destilliert, Sdp.₁₃ $150-153^\circ C$ (Lit.: Sdp.₁₃ $150^\circ C$).

Ausbeute: 0,65 g, entsprechend 47,5% d.Th.

25) $[1-^{13}\text{C}]$ -o-Hydroxyphenyl-benzol

0,65 g $[1-^{13}\text{C}]$ -o-Methoxyphenylbenzol wird in 10 ml Methylenchlorid, das über basischem Aluminiumoxid getrocknet worden ist, gelöst. Bei -70°C werden 0,25 ml Bortribromid hinzugefügt. Dann wird 2 Stunden bei -70°C gerührt. Es wird 12 Stdn. bei Z.T. weitergerührt und schließlich vorsichtig mit 10-proz. Natronlauge hydrolysiert. Nachdem mit verd. Salzsäure angesäuert worden ist, wird mit Äther extrahiert. Es wird mit Wasser gewaschen, durch geglühtes Natriumsulfat filtriert und dann am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird bei vermindertem Druck destilliert, Sdp.₁₄ 145°C (Lit.: Sdp.₁₄ 145°C).

Ausbeute: 0,55 g, entsprechend 91% d.Th.

26) $2[1'-^{13}\text{C}]$ Phenyl-p-benzochinon (11)

0,17 g (1 mMol) $[1-^{13}\text{C}]$ -o-Hydroxyphenylbenzol werden in 20 ml Methanol gelöst und mit der Lösung von 0,8 g (3 mMol) Kaliumnitrosodisulfonat (Freym-Salz) in 47 ml Wasser + 40 ml 0,5 n KH_2PO_4 -Puffer versetzt. Als bald kristallisieren gelbe Blättchen aus, die später abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Kristalle schmelzen nach einmaligem Umkristallisieren bei $112-113^{\circ}\text{C}$ (aus Petroläther).

Ausbeute: 0,13 g, entsprechend 72% d.Th.

27) [2-¹³C]- und [4-¹³C]-2.4.6-Triphenylphenoxy-Dimere

Die Darstellung und Isolierung von Radikaldimeren ist nach A.BERNDT ⁶⁾ auf folgendem Wege in guten Ausbeuten möglich. 50 mg (0,15 mMol) 2.4.6-Triphenylphenol werden in 1 ml Diäthyläther gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Kaliumhexacyanoferrat-(III) in 2n NaOH 10 Minuten kräftig geschüttelt. Das ausgefallene Dimere des 2.4.6-Triphenylphenoxy's wird abgesaugt, gründlich mit Wasser und zum Schluß mit wenig Äther gewaschen. Dieses Verfahren wird zur Darstellung der ¹³C-markierten Radikaldimeren angewendet. Ausbeute: 38 mg, entsprechend 76% d.Th.

Literaturverzeichnis

- 1) K.Dimroth, F.Kalk, G.Neubauer, Chem.Ber. 90, 2058 (1957)
- 2) K.Dimroth, F.Kalk, R.Sell, K.Schlömer, Liebigs Ann.Chem. 624, 51 (1959)
- 3) F.W.Steuber, K.Dimroth, Chem.Ber. 99, 258 (1966)
K.Dimroth, K.J.Kraft, ibid 99, 264 (1966)
- 4) E.Müller, H.Eggensperger, A.Rieker, K.Scheffler,
H.D.Spanagel, H.Stegmann, B.Teissier, Tetrahedron 21,
227 (1965)
- 5) F.Schneider, K.Möbius, M.Plato, Angew.Chem. 77, 888 (1965);
Angew.Chem. internat.Edit. 4, 819 (1965)
- 6) A.Berndt, Dissertation, Marburg 1965
- 7) K.Dimroth, A.Berndt, F.Bär, R.Volland, A.Schweig, Angew.Chem. 79, 69 (1967); Angew.Chem.internat.Edit. 6, 34 (1967)
- 8) M.R.Das, G.K.Fraenkel, J.chem.Physics 42, 1350 (1965)
- 9) K.Dimroth, F.Bär, A.Berndt, Angew.Chem. 77, 217 (1965);
Angew.Chem.internat.Edit. 4, 240 (1965)
- 10) W.M.Gulick, Jr., D.H.Geske, J.Amer.chem.Soc. 88, 4119 (1966)
- 11) M.Karplus, G.K.Fraenkel, J.chem.Physics 35, 1312 (1961)
- 12) K.Dimroth, A.Berndt, Angew.Chem. 76, 434 (1964); Angew.Chem.
internat.Edit. 3, 385 (1964)
- 13) D.J.E.Ingram, Free Radicals as Studied by Electron Spin
Resonance, London, Butterworth Scientific Publication 1958
- 14) G.Schoffa, Elektronenspinresonanz in der Biologie,
Verlag G.Braun, Karlsruhe 1964
- 15) H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1966

- 16) R.Bersohn in: F.C.Nachod, W.D.Phillips, Determination of organic Structures by Physical Methods, Vol.2; Academic Press New York and London 1962
- 17) E.Fermi, Z.Physik 60, 320 (1930)
- 18) A.Abragam, M.H.L.Pryce, Proc.Roy.Soc. (London) A 205, 135 (1951)
- 19) H.M.McConnell, J.chem.Physics 24, 764 (1956)
- 20) H.S.Jarrett, J.chem.Physics 25, 1289 (1956)
- 21) A.D.McLachlan, Molecular Physics 3, 233 (1960)
- 22) K.Dimroth, A.Berndt, R.Volland, Chem.Ber. 99, 3040 (1966)
- 23) J.Cason, J.Amer.chem.Soc. 68, 2078 (1946)
- 24) M.Siemaiatycki, R.Fugnitto, Bull.Soc.chim.France 1961, 538
- 25) W.G.Dauben, J.C.Reid, P.E.Yankwich, Analytic.Chem. 19, 828 (1947)
- 26) C.Weygand, L.Mensdorf, Ber.dtsch.chem.Ges. 68, 1825 (1935)
- 27) R.F.Nystrom, W.G.Brown, J.Amer.chem.Soc. 69, 2548 (1947)
- 28) R.E.Partch, Tetrahedron Letters (London) 1964, 3071
- 29) H.A.Staab, H.Bräunling, Liebigs Ann.Chem. 654, 119 (1962)
- 30) H.A.Staab, G.Maleck, Chem.Ber. 99, 2955 (1966)
- 31) K.Dimroth, A.Berndt, ¹³C-markiertes Diphenyl und Derivate desselben, in Vorbereitung
- 32) E.D.Bergmann, R.Pappo, D.Ginsburg, J.chem.Soc. (London) 1950, 1369
- 33) R.Huisgen, F.Jakob, R.Grashey, Chem.Ber. 92, 2206 (1959)
- 34) R.D.Youssefeyeh, Y.Mazur, Chem. and Ind. 1963, 609
- 35) C.Colbert, H.W.Houghton, H.R.Schmidt, J.L.Albernethy, J.Amer.chem.Soc. 66, 122 (1944)
- 36) W.Wolf, N.Kharasch, J.org.Chemestry 30, 2493 (1965)
- 37) J.R.Bolton, G.K.Fraenkel, J.chem.Physics 40, 3307 (1964)

- 38) K.Dimroth, A.Berndt, R.Volland, in Vorbereitung
- 39) H.J.Teuber, W.Rau, Chem.Ber. 86, 1036 (1953)
- 40) E.W.Stone, A.H.Maki, J.chem.Physics 41, 284 (1964)
- 41 a) E.J.Geels, R.Konaka, G.A.Russell, Chem.Comm. 1,13(1965)
- b) P.B.Ayscough, A.P.McCann, R.Wilson, Proc.Chem.Soc.
(London) 16, (1961)
- c) D.C.Reitz, J.chem.Physics 34, 701 (1961)
- d) S.M.Blinder, M.L.Peller, N.W.Lord, L.C.Aamodt, N.S.
Ivanchukov, J.chem.Physics 36, 540 (1962)
- 42) R.S.Mulliken, J.chem.Physics 56, 295 (1952)
- 43) M.J.S.Dewar, J.Amer.chem.Soc. 74, 3345 (1952)
- 44) D.H.Geske, J.L.Ragle, M.A.Bambenek, A.L.Balch, J.Amer.chem.
Soc. 86, 987 (1964)
- 45) Y.Nakai, K.Kawamura, K.Ishizu, Y.Deguchi, H.Takaki,
Bull.Soc.Jap. 1966, 847
- 46) F.Bär, unveröffentlicht
- 47) K.Dimroth, K.Vogel, in Vorbereitung
- 48) K.Dimroth, H.Wache, Chem.Ber. 99, 399 (1966)
- 49) K.Worschech, Dissertation, Marburg 1960
- 50) B.Venkataraman, B.G.Segal, G.K.Fraenkel, J.chem.Physics 30,
1006 (1959)
- 51) P.H.Rieger, G.K.Fraenkel, J.chem.Physics 37, 2795 (1962)
- 52) A.Streitwieser, Jr., Molecular Orbital Theory for Organic
Chemists, John Wiley, New York 1961
- 53) R.D.Allendoerfer, P.H.Rieger, J.Amer.chem.Soc. 88, 3711
(1966)
- 54) P.H.Rieger, G.K.Fraenkel, J.chem.Physics 39, 609 (1963)
- 55) E.W.Stone, A.H.Maki, J.chem.Physics 39, 1635 (1963)
- 56) R.Allmann, Privatmitteilung

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K.Dimroth,

unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit
entstand, danke ich sehr herzlich für seine wert-
vollen Ratschläge und die stets großzügige Förderung
und Unterstützung.

Lebenslauf

Am 29.12.1938 wurde ich als zweiter Sohn des Landwirts Hartmann Volland und seiner Ehefrau Anna, geb.Aschenbrenner, in Retterode, Krs.Witzenhausen, geboren. Vom Herbst 1945 an besuchte ich sechs Jahre die Volksschule in Retterode. Im Frühjahr 1952 trat ich in die Quarta des Freiherr-vom-Stein-Gymnasium zu Hessisch-Lichtenau ein und legte dort im März 1959 die Reifeprüfung ab.

Im Mai 1959 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg.

Am 19.Dezember 1961 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 4.Mai 1964 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung.

Anschließend begann ich im Chemischen Institut der Universität Marburg unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.K.Dimroth meine Diplomarbeit in organischer Chemie mit dem Thema: "Versuche zur Darstellung von Nitroallylverbindungen". Am 31.Januar 1966 wurde mir der akademische Grad Diplom-Chemiker verliehen.

Ab April 1966 bin ich Verwalter einer Assistentenstelle.

Seit Mai 1965 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. K.Dimroth im Chemischen Institut der Universität Marburg an der vorliegenden Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Dimroth, Döpp, Hafner, Kamke, Kautsky, Kirmse, Kirsch, H.Kuhn, Mahr, Musso, Pfeil, Schmid, Schmidt, Schultheis, Walcher, Witt.

